Série A, n° 2147
N° d'ordre : 3018

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert GAY
Agrégé des Sciences Naturelles

1re THÈSE. — Étude des phénomènes de précipitation par une méthode de diffusion. Applications minéralogiques.

2e THÈSE. — Propositions données par la faculté.

Soutenues le 3 juin 1944 devant la commission d'examen.

M. Ch. MAUGUIN..... *Président.*
M. J. CABANNES..... *Examinateurs.*
M. J. WYART........

PARIS
LIBRAIRIE MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

1946

Série A, n° 2147
N° d'ordre : 3018

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert GAY
Agrégé des Sciences Naturelles

1re THÈSE. — Étude des phénomènes de précipitation par une méthode de diffusion. Applications minéralogiques.

2e THÈSE. — Propositions données par la faculté.

Soutenues le 3 juin 1944 devant la commission d'examen.

M. Ch. MAUGUIN..... *Président.*
M. J. CABANNES..... } *Examinateurs.*
M. J. WYART........ }

PARIS
LIBRAIRIE MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

1946

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

Doyen................ P. Montel.

PROFESSEURS

Charles Pérez...	T	Zoologie.
P. Montel,.....	T	Théorie des fonctions.
L. Blaringhem..	T	Botanique.
G. Julia.......	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. Mauguin.....	T	Minéralogie.
A. Denjoy......	T	Géométrie supérieure.
L. Lutaud......	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
G. Bruhat......	T	Physique.
E. Darmois.....	T	Enseign. de Physique.
A. Debierne....	T	Électronique et Radio-activité.
L. Dunoyer.....	T	Chimie-Physique.
M. Javillier....	T	Chimie biologique.
Henri Villat....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. Jacob.......	T	Géologie.
P. Pascal......	T	Chimie générale.
M. Fréchet.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
E. Esclangon...	T	Astronomie.
H. Beghin......	T	Mécanique physique et expérimentale.
Foch...........	T	Mécanique expérimentale des fluides.
Pautrenier.....	T	Électrotechnique générale.
De Broglie.....	T	Théories physiques.
Chrétien........		Optique appliquée.
Prenant........	T	Anatomie et Histologie comparées.
Combes........	T	Physiologie végétale.
Garnier........	T	Application de l'analyse à la géométrie.
Pérès.........	T	Mécanique rationnelle.
Hackspill......	T	Chimie minérale.
Toussaint.......		Technique aéronautique.
M. Curie........		Physique (P.C.B.).
G. Ribaud.......	T	Hautes températures.
Chazy...........	T	Mécanique analytique.
Gault..........	T	Chimie (P.C.B.).
Croze..........	T	Physique théorique et Physique céleste.
Dupont.........	T	Théories chimiques.
Valiron.........	T	Calcul différentiel et intégral.
Barrabé........		Géologie structurale et géologie appliquée.
F. Perrin.......		Théories physiques.
Vavon..........	T	Analyse et mesures chimiques.
G. Darmois.....	T	Mathématiques générales.
Chatton........	T	Biologie maritime.
Aubel..........		Chimie biologique.
Jacques Bourcart		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme Joliot-Curie.		Physique générale et Radioactivité.
Plantefol.......		Botanique.
Cabannes.......	T	Recherches physiques.
Grassé.........	T	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
Prévost........		Chimie organique.
Bouligand......	T	Mathématiques.
Chaudron.......		Chimie.
Wyart..........		Minéralogie.
Teissier........		Zoologie.
Mangenot.......		Biologie végét. (P.C.B.).
P. Auger........		Physiques.
Monnier.......		Physiologie générale.
Piveteau........		Géologie.
Rocard.........		Physique.
H. Cartan.......		Calcul différentiel.
Schaeffer.......		Physiologie générale.
Laffitte........		Chimie (P. C. B.).
Leray.........		Mécanique théor. des fluides.
Favart.........		Calcul des Probabilités et Physique Mathém.
Coulomb.......		Physique du Globe.
Mlle Cousin......		Biologie ani. (P. C. B.).

Secrétaire.......................... Ch. Monier.

Secrétaires honoraires.......... { D. Tombeck. / A. Pacaud.

A Monsieur le Professeur Ch. MAUGUIN

Hommage de profonde gratitude.

A Monsieur le Professeur P. CHATELAIN

A MON PÈRE

Extrait du Bulletin de la Société française de minéralogie
Janvier-Juin 1945.

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE LA PRÉCIPITATION PAR UNE MÉTHODE DE DIFFUSION

Applications minéralogiques (1).

PAR ROBERT GAY.

INTRODUCTION

La précipitation est un des procédés les plus couramment employés dans les laboratoires. Dans la nature, c'est le phénomène géologique le plus important. Il y a relativement peu de sédiments de précipitation chimique, mais, par contre, tous les phénomènes de la « DIAGÉNÈSE », qui durcissent et transforment les roches après leur dépôt, sont des précipitations chimiques : la fossilisation et le concrétionnement en sont des cas particuliers. Je m'occuperai de ce dernier phénomène dans la dernière partie de ce travail.

Cependant, ce phénomène d'observation courante, d'utilisation plus courante encore, est un des plus mal connus. Le point de vue cinétique, en particulier, est resté à peu près au point où l'avait amené V. TAMMANN (Kristallisieren und Schmelzen). Mais Tammann considère la cinétique de la précipitation « du point de vue du solide » seulement : c'est sans doute ce qui fait que les facteurs appelés « pouvoir de germination spontané » et « vitesse de croissance

(1) Thèse présentée le 3 juin 1944.

linéaire » des cristaux, d'ailleurs difficilement mesurables, sont de signification physico-chimique assez confuse.

Il est intéressant de considérer le phénomène « du point de vue du liquide » et de préciser le rôle que jouent les phénomènes de *diffusion ionique* pendant la précipitation. Presque toujours, cela a été négligé.

En se plaçant sous cet angle, un des problèmes les plus intéressants à résoudre est le suivant : lorsqu'on met deux réactifs en contact, de quel côté se produira l'envahissement par le précipité, et avec quelle vitesse « le front de précipitation » se propagera-t-il dans le domaine du réactif envahi ? — On juge de l'importance de ce problème, au point de vue pratique, et combien de tâtonnements, sa connaissance épargnerait à l'expérimentateur ou à l'industriel dans bien des cas. Cependant, il n'a jamais été résolu d'une manière satisfaisante.

a) Du point de vue théorique, j'ai essayé de montrer le rôle de la diffusion ionique sur la marche de la précipitation. Je me suis placé dans les conditions théoriques les plus simples (produit de solubilité nul), en supposant que l'on peut appliquer à la solution, la théorie de la diffusion ionique de NERNST-ARRHÉNIUS (solutions salines complètement ionisées, coefficients d'activité égaux à 1). Malgré ces insuffisances, qui en font une approximation grossière, le point de vue théorique, que je développe apporte quelque éclaircissement au problème du *front de précipitation*.

b) A défaut d'une solution théorique, j'apporte cependant une solution pratique : LA MÉTHODE D'APPOSITION CROISÉE. Cette méthode résout le problème et, en une seule expérience, donne une image du phénomène pour toutes les combinaisons possibles de concentrations des deux réactifs. En particulier, elle montre dans quelles conditions la précipi-

tation est *interdite* et la généralité de cet arrêt de précipitation lorsque les concentrations sont suffisamment élevées.

c) Mais la méthode d'apposition croisée n'offre pas seulement des possibilités dans ce sens, elle offre des *applications* multiples pour l'étude des champs de diffusion de réactifs : cela fera l'objet de la 3e partie de ce travail, où, à titre d'exemple, j'analyse quelques cas particuliers : la méthode appliquée à l'étude de la *Précipitation périodique* a donné de bon résultats.

d) Enfin, dans la dernière partie de ce travail, j'ai envisagé une application de la méthode d'apposition, qui intéressera le minéralogiste et le pétrographe : il s'agit de l'étude de la *forme extérieure des concrétions*.

C'est une des premières tentatives d'explication physico-chimique dans ce domaine de la nature et il semble qu'elle apporte des notions nouvelles, qui susciteront, je l'espère, d'autres recherches dans ce sens.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

RAPPEL DES NOTIONS ÉLÉMENTAIRES SUR LA DIFFUSION IONIQUE

Nouvelle forme des équations de Nernst-Arrhénius. Généralisation.
Valeur relative de la théorie de Nernst-Arrhénius.
La notion de diffusion ionique : diffusion ionique rétrograde.

Diffusion des molécules et diffusion des sels.

On sait que la force de diffusion, ou force osmotique qui tend à disperser les *molécules neutres* dissoutes dans un liquide, s'exprime, dans les solutions diluées, par

$$F = -\frac{RT}{n}\, dn/dx \qquad (1)$$

n : concentration en molécules-grammes,
dn/dx : gradient de concentration,
le signe — : parce que la force s'exerce dans le sens des gradients décroissants.

Soit φ le coefficient de frottement des molécules dans le solvant. La force F imprimera aux molécules une vitesse moyenne $v = F/\varphi$. Le débit de diffusion est défini par :

$$\Delta = nv = -\frac{RT}{\varphi}\, dn/dx$$

Soit u la mobilité de la molécule, c'est-à-dire la vitesse

limite qu'elle atteint lorsqu'on lui applique une force égale à l'unité : $u = \frac{1}{\varphi}$

$$(3) \qquad \Delta = -u\,RT\,\frac{dn}{dx}$$

On reconnaît, sous une forme légèrement différente, la formule classique de la diffusion (Fick 1885) :

$$\Delta = -D\,\frac{dn}{dx}$$

D : coefficient de Diffusion, pratiquement exprimé en grammes ou en molécules grammes par cm² et par jour.

A la différence des molécules neutres, les ions sont soumis, non seulement aux forces de diffusion, mais aussi à des forces électriques. On doit à *Nernst* (Bibl. 1), d'avoir fait intervenir les forces électriques, et, dans une magnifique synthèse, d'avoir calculé le coefficient de diffusion d'un sel entièrement ionisé, en fonction des *mobilités*, mesurées électriquement, des deux ions composants.

Pour un sel uni-univalent :

$$D_{AB} = 2\,RT\,\frac{u_A \times u_B}{u^A + u_B} \qquad (\textit{Nernst})$$

pour un sel quelconque :

$$(4) \qquad D_{Am\,Bn} = RT\,\frac{u_A \times u_B\,(v_A + v_B)}{u_A\,v_A + u^B\,v^B}$$

(*Haskell* : Bibl. 2)

$u_A\ u_B$ mobilités des ions A^+ et B^-
$v_A\ v_B$ valence des ions A^+ et B^-

Les mélanges de sels se conduisent, au point de vue de leur diffusion, d'une façon qui a surpris les premiers expérimentateurs (Graham, Merignac, Bibl. 3).

Mais c'est à *Arrhénius* (Bibl. 4) que revient le mérite d'expliquer ces anomalies apparentes : reprenant la méthode de calcul que Nernst appliquait à un sel pur, il retrouve théoriquement, dans le cas d'un mélange de deux électrolytes ayant un ion commun (KCl + HCl), les résultats de ses mesures.

Plus récemment, *Macbain* et ses collaborateurs (Bibl. 5) ont repris l'étude de la diffusion dans le mélange (KCl + HCl), en se servant de la méthode, dite du diaphragme poreux. On doit à MacBain d'avoir dégagé la notion de Diffusion ionique. Cependant MacBain va trop loin lorsqu'il essaie de caractériser les diffusions ioniques par des coefficients D_H, D_K, D_{Cl}, relatifs à chaque ion : en effet, il n'y a plus de coefficient de diffusion ionique constant : en un point donné, la valeur de D_H, par exemple, dépend des gradients de concentration et des concentrations de tous les ions ; elle est essentiellement variable.

Dans ce travail, la notation de « coefficient de diffusion ionique » est abandonnée. Cela permet d'exprimer les débits ioniques par des équations d'une signification plus claire. Je traiterai le cas d'un mélange de deux sels. Nous pourrons ensuite généraliser au cas général (mélange de plusieurs sels quelconques).

Les calculs sont conduits comme pour un seul sel, en reprenant le raisonnement de Nernst et d'Arrhénius dans leurs mémoires fondamentaux.

II. DÉBITS DE DIFFUSION DANS UN MÉLANGE DE DEUX SELS UNI-UNIVALENTS

Symboles employés :

A B C D : concentrations en ions gr/litre des ions
$A^+ B^- C^+ D^-$;

$A'B'C'D'$: $A' = dA/dx$; $B' = dB/dx$; $C' = dC/dx$;
$C' = dD/dx$ gradients de concentration de ces ions ;

$\Delta_A \Delta_B \Delta_C \Delta_D$: débits ioniques de diffusion ;

$v_A\, v_B\, v_C\, v_D$: valence des ions ;

$u_A\, u_B\, u_C\, u_D$: mobilités des ions ;

$F = 96.600$ coulombs ;

$(-\, dV/dx)$: champ électrique (de diffusion).

Cas d'un mélange de deux sels uni-univalents.

Écrivons que les forces électriques s'ajoutent ou se retranchent (suivant le signe de l'ion) aux forces osmotiques de diffusion :

$$(1) \qquad \Delta_A = -\, u_A \left(RT\, A' + AF \frac{dV}{dx} \right)$$

$$(2) \qquad \Delta_B = -\, u_B \left(RT\, B' - BF \frac{dV}{dx} \right)$$

$$(3) \qquad \Delta_C = -\, u_C \left(RT\, C' + CF \frac{dV}{dx} \right)$$

$$(4) \qquad \Delta_D = -\, u_D \left(RT\, D' - DF \frac{dV}{dx} \right)$$

Écrivons la *condition de neutralité électrique* de Nernst : les débits ioniques de charges contraires se compensent :

$$(5) \qquad \Delta_A + \Delta_C = \Delta_B + \Delta_D$$

Cette condition nous donne la valeur du champ électrique :

$$(6) \qquad -\frac{dV}{dx} = \frac{RT}{F} \frac{u_A\, A' + u_C\, C' - u_B\, B' - u_D\, D'}{u_A\, A + u_B\, B + u_C\, C + u_D\, D}$$

Les débits s'expriment alors :

$$(7) \qquad \Delta_A = -\, u_A\, RT \times \frac{u_B\,(AB' + BA') + u_D\,(AD' + DA') + u_C\,(CA' - AC')}{u_A\, A + u_B\, B + u_C\, C + u_D\, D}$$

$$(8) \qquad \Delta_B = -\, u_B\, RT \times \frac{u_A\,(BA' + AB') + u_C\,(BC' + CB') + u_D\,(DB' - BD')}{u_A\, A + u_B\, B + u_C\, C + u_D\, D}$$

$$(9) \qquad \Delta_C = -\, u_C\, RT \times \frac{u_D\,(CD' + DC') + u_B\,(CB' + BC') + u_A\,(AC' - CA')}{u_A\, A + u_B\, B + u_C\, C + u_D\, D}$$

$$(10) \qquad \Delta_D = -\, u_D\, RT \times \frac{u_C\,(DC' + CD') + u_A\,(DA' + AD') + u_B\,(BD' - DB')}{u_A\, A + u_B\, B + u_C\, C + u_D\, D}$$

Cas d'un mélange de deux sels quelconques.

Les équations précédentes deviennent :

$$(6\ bis) \qquad -\frac{dV}{dx} = \frac{RT}{F} \times \frac{u_A v_A A + u_C v_C C - u_B v_B B - u_D v_D D}{u_A v_A^2 A + u_C v_C^2 C + u_B v_B^2 B + u_D v_D^2 D}$$

$$(7\ bis) \qquad \Delta_A = -\, u_A\, RT \times \frac{u_B v_B (v_B BA' + v_A AB') + u_D v_D (v_D DA' + v_A AD') + u_C v_C (v_C CA' - v_A AC')}{u_A v_A^2 A + u_C v_B^2 B + u_C v_C^2 C + u_D v_D^2 D}$$

$$(8\ bis) \qquad \Delta_B = -\, u_B\, RT \times \frac{u_A v_A (v_A AB' + v_B BA') + u_C v_C (v_C CB' + v_B BC') + u_D v_D (v_D DB' - v_B BD')}{u_A v_A^2 A + u_C v_B^2 B + u_C v_C^2 C + u_D v_D^2 D}$$

(9 *bis*) $\Delta_C = - u_C \, RTx$

$$\frac{u_D v_D (v_D DC' + v_C CD') + u_B v_B (v_B BC' + v_C CB') + u_A v_A (v_A AC' - v_C CA')}{u_A v_A{}^2 A + u_C v_B{}^2 B + u_C v_C{}^2 C + u_D v_D{}^2 D}$$

(10 *bis*) $\Delta_D = - u_D \, RTx$

$$\frac{u_C v_C (v_C CD' + v_D DC') + u_A v_A (v_A AD' + v_D DA') + u_B v_B (v_B BD' - v_D DB')}{u_A v_A{}^2 A + u_C v_B{}^2 B + u_C v_C{}^2 C + u_D v_D{}^2 D}$$

Cas d'un mélange de plusieurs sels quelconques.

Les équations générales peuvent s'écrire sous la forme :

(7 *ter*) $\Delta_A = u_A \, RT \times$

$$\frac{\sum u_B v_B (v_B BA' + v_A AB') + \sum u_C v_C (v_C CA' - v_A AC')}{\sum u_A v_A{}^2 A + \sum u_A v_B{}^2 B}$$

avec

$$\sum u_B v_B (v_B BA' + v_A AB') = u_B v_B (v_B BA' + v_A AB') + u_D v_D (v_D DA' + v_A AD') + \ldots\ldots$$

$$\sum u_C v_C (v_C CA' - v_A AC') = u_C v_C (v_C CA' - v_A AC') + u_E v_E (v_E EA' - v_A AE') + \ldots\ldots$$

$$\sum u_A v_A{}^2 A = u_A v_A{}^2 A + u_C v_C{}^2 C + u_E v_E{}^2 E + \ldots$$

$$\sum u_B v_B{}^2 B = u_B v_B{}^2 B + u_D v_D{}^2 D + \ldots$$

Cette formule générale n'a qu'un intérêt théorique. Il est en effet plus intéressant de déterminer le signe de l'expression

(6 *ter*) $$-\frac{dV}{dx} = \frac{RT}{F} \frac{\sum u_A v_A A' - \sum u_B v_B B'}{\sum u_A v_A{}^2 A + \sum u_B v_B{}^2 B}$$

le sens du champ détermine si l'ion considéré est accéléré ou retardé dans sa diffusion dans le mélange ionique.

Remarque. Ces expressions jouent sur des concentrations et sur des gradients. Si les premières sont faciles à déterminer par l'analyse, on ne sait pas déterminer les seconds sauf dans des cas très particuliers (diffusion « linéaire » en régime établi).

On verra cependant que la Méthode d'*apposition croisée* peut fournir un moyen de mesurer indirectement les gradients de concentration.

III. VALEUR RELATIVE DE LA THÉORIE DE NERNST-ARRHÉNIUS

Les équations précédentes sont vérifiées qualitativement par l'expérience. Quantitativement elles n'ont qu'une valeur relative.

C'est évidemment dans les solutions diluées des sels uni-univalent que l'accord avec les résultats expérimentaux est le meilleur : MacBain (Bibl. 5) trouve un écart de l'ordre de 10 °/₀ pour des solutions décinormales (HCl + KCl).

En solutions concentrées de sels polyvalents, l'écart s'accroît rapidement : on attribue cet écart soit à l'ionisation incomplète [1], soit à l'état d'activation [2], soit à d'autres causes mal déterminées [3].

---

(1) Haskell (Bibl. 2) suppose que ions et molécules diffusent indépendamment les uns des autres et trouve que les ions sont plus mobiles que les molécules.

(2) Sitte (Bibl. 6) trouve une confirmation « remarquable » de la théorie de Debye-Hückel.

(3) MacBain (Bibl. 5) émet l'hypothèse d'un effet de collision, analogue à celui qui intervient dans les pompes de diffusion Langmuyr.

Il est juste de mentionner encore que certains électrolytes réagissent sur les autres d'une façon inexplicable. MacBain (Bibl. 5) mentionne que la diffusion de l'ion Cl^- est quintuplée par la diffusion de la Glycine.

On le voit, la théorie de Nernst-Arrhénius ne représente certainement qu'une partie des phénomènes.

IV. LA NOTION DE DIFFUSION IONIQUE

Dès à présent, une notion se présente, celle de diffusion ionique. Les ions, considérés séparément, ne diffusent pas dans un mélange de sels, proportionnellement au gradient de leur concentration ionique.

Soit u_A une mobilité : une molécule neutre de mobilité u_A diffuserait suivant l'équation 3) :

$$\Delta = - u_A \, RT \, A'.$$

Un ion de mobilité u_A sera, par rapport à cette molécule, accéléré ou retardé suivant le sens du champ électrique (dV/dx), et suivant son signe.

L'action du champ électrique, s'opposant aux forces de diffusion, peut rendre la diffusion nulle et même *rétrograde*, c'est-à-dire dans le sens des gradients de concentration croissants.

Les équations 7 et suivantes nous permettent d'énoncer la règle générale suivante :

Il ne peut y avoir diffusion rétrograde, pour un ion donné, que si l'ion de signe contraire qui lui fait vis-à-vis, ou l'ion de même signe qui l'accompagne, est très mobile.

CHAPITRE II

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA DIFFUSION IONIQUE AU VOISINAGE DU FRONT DE PRÉCIPITATION

Hypothèses simplificatrices. Caractéristiques des domaines.
Front de précipitation immobile.
Le problème du front de précipitation.

I. HYPOTHÈSES SIMPLIFICATRICES

Je suppose que les phénomènes de diffusion qui jouent lors de la précipitation sont uniquement ioniques. Cela signifie que les réactifs doivent être dilués, d'une part, et d'autre part, qu'entre l'état ionisé dissous et l'état cristal ionique, il n'y a pas passage par un état molécule-neutre.

Je néglige aussi le facteur rayon de courbure, qui, au voisinage immédiat du germe de précipité, apporte une perturbation certaine à la diffusion.

Il nous faut enfin schématiser encore le phénomène en supposant :

1) que le précipité de formule $A_{\nu D} D_{\nu A}$, formé par réaction d'un sel $A^{+\nu A}_{\nu B} B^{-\nu B}_{\nu A}$ sur le sel $C^{+\nu C}_{\nu D} D^{-\nu D}_{\nu C}$ est rigoureusement insoluble : son produit de solubilité $[A]^{\nu D} \times [D]^{\nu A}$ est égal à 0.

2) que la réaction est instantanée, c'est-à-dire que les phénomènes de sursaturation n'interviennent pas.

La première hypothèse est acceptable, chaque fois que les concentrations des réactifs mis en présence sont suffisamment élevées par rapport à l'ordre de grandeur des concentrations saturantes du précipité.

Elle n'est plus acceptable lorsque les réactifs sont dilués

et que leurs concentrations se rapprochent de celles qui saturent le précipité.

Par exemple, avec des concentrations $\frac{n}{10}$ des réactifs, on peut considérer le sulfate de baryum comme rigoureusement insoluble ; ce n'est déjà plus vrai pour le chromate d'argent, ou l'iodure de plomb [1].

La deuxième hypothèse semble être presque toujours réalisée, même en milieu gélatiné. Cela est dû à ce que les phénomènes de cristallisation, pour tardifs qu'ils soient, sont, le plus souvent, encore beaucoup plus rapides que les phénomènes de diffusion.

II. DÉFINITION DES DOMAINES

L'espace où s'effectue la rencontre des deux réactifs (couches de mélange) se divise schématiquement ainsi (fig. 1) :

1) *domaine* (A_+) : placé à gauche sur la figure, caractérisé par les concentrations :

$$A_1 > o \quad B_1 > o \quad C_1 > o \quad D_1 = o$$

et les gradients :

$$A'_1 < o \quad B'_1 < o \quad C'_1 > o \quad D'_1 = o$$

2) *domaine* (D_-) : à droite sur la figure : caractérisé par les concentrations :

$$A_2 = o \quad B_2 > o \quad C_2 > o \quad D_2 > o$$

et les gradients :

$$A'^2 = o \quad B'_2 < o \quad C'_2 > o \quad D'_2 > o$$

(1) Les réactions naturelles qui concourent à la formation des concrétions, de remplissage filonien, ont lieu en milieu très dilué : l'hypothèse n'est plus valable. Voir la quatrième partie de ce travail.

La limite commune entre ces deux domaines est une surface caractérisée par A = o et D = o. Cette surface est appelée *Front de précipitation*.

Le front de précipitation a tous les caractères d'une surface de discontinuité : comme limite du domaine (A_+), il est caractérisé, *sur sa face gauche*, par

$$A = o \quad v_B B_1 = v_c C_1 \quad D = o$$

$$A'_1 < o \quad B'_1 < o \quad C'_2 > O \quad D'_2 = o$$

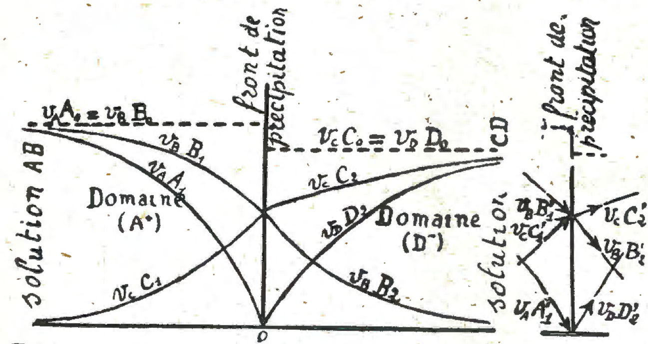


Fig. 1 : profils de diffusion ionique au contact du front de précipitation

comme limite du domaine (D_-), il est caractérisé, *sur sa face droite*, par

$$A = o \quad v_B B_2 = v_c C_2 \quad D_1 = o$$

$$A'_2 = o \quad B'_2 > o \quad C'_2 > o \quad D'_2 < o$$

La totalité du précipité se forme sur cette surface, pour autant que l'on considère que le produit de solubilité est nul et la sursaturation nulle.

III. CONDITIONS D'ARRÊT DU FRONT DE PRÉCIPITATION.

Lorsqu'on met en contact deux réactifs, la précipitation envahit le milieu constitué par le réactif le moins concentré : le front de précipitation se déplace. Mais il peut arriver que le front de précipitation ne se déplace pas, c'est-à-dire que toute la précipitation se fasse sur place : sur *l'interface de séparation* des deux réactifs [1].

Pour que le front de précipitation soit immobile, il faut que les débits actifs A^+ et D^- soient liés par la relation :

$$(11) \qquad v_A \, \Delta_A = - v_D \, \Delta_D$$

Je suppose que les débits sont positifs de gauche à droite, et négatifs de droite à gauche.

Étude de la condition (11).

En se rapportant aux équations générales 7 bis et 10 bis, le débit de A^+ sur la face gauche du front de précipitation devient :

$$(12) \qquad \Delta_A = - u_A RT \frac{u_B v_B^2 BA'_1 + u_C v_C^2 CA'_1}{u_B v_B^2 B + u_C v_C^2 C} = - u^A RTA'_1$$

Le débit de D^- sur la face droite du front de précipitation devient :

$$(13) \qquad \Delta_D = - u_D RT \frac{u_B v_B^2 BD'_2 + u_C v_C^2 CD'_2}{u_B v_B^2 B + u_C v_C^2 C} = - u_D RTD'_2$$

(1) Nous verrons au chapitre IV que ces conditions sont réalisées, dans les expériences d'apposition croisée, sur la ligne *d'inversion*.

En d'autres termes, les diffusions des ions actifs deviennent égales, en arrivant sur le front de précipitation, aux diffusions de molécules neutres de même mobilité.

Cela n'est vrai que parce que les concentrations A^+ et D^- sont supposées nulles en ce point [1]. En réalité, les concentrations n'étant pas rigoureusement nulles, le champ électrique a une action légère sur les diffusions des ions actifs et les expressions précédentes ne sont qu'approchées. Elles ne conviennent plus lorsque la solubilité du précipité est assez élevée.

La condition d'arrêt du front de précipitation s'écrit donc :

$$(14) \qquad u_A \, v_A \, A'_1 = - u_D \, v_D \, D'_2$$

Remarque : cette condition montre que le front de précipitation devient immobile lorsque *les gradients A'_1 et D'_2 des ions actifs* sur le front de précipitation sont liés par un rapport constant.

L'expérience d'apposition croisée, qui fait le sujet du chapitre IV, montre que l'arrêt du front de précipitation (la ligne d'inversion) se produit lorsque *les concentrations* des ions actifs dans les solutions mises en contact sont dans un rapport approximativement constant [2].

(1) La force de diffusion, proportionnelle à $\frac{d}{dx}$ log (concentration), devient extrêmement grande, et la force électrique peut alors être considérée comme négligeable.

(2) Théoriquement, et toutes choses égales d'ailleurs, les gradients sont proportionnels à la racine carrée de la concentration initiale.

IV. DIFFUSION DES IONS INACTIFS B^- ET C^+ A TRAVERS LE FRONT DE PRÉCIPITATION A L'ARRÊT

Les équations générales 8 bis et 9 bis permettent de donner l'expression des débits Δ_B, Δ_{C_1} sur la face gauche du front de précipitation, et Δ_{B_2} Δ_{c_2} sur la face droite.

Supposons qu'un régime de marche constant se soit établi : les concentrations B^- et C^+, liées par ailleurs par la condition de neutralité électrique $v_B\, B = v_c C$ restent constantes. Il faut donc que :

$$\Delta_{B_1} = \Delta_{B_2} \text{ et } \Delta_{C_1} = \Delta_{C_2}$$

Le calcul montre que les gradients des ions inactifs sont alors liés par la relation

(15) $$B'_1 + C'_1 = B'_2 + C'_2.$$

Mais les gradients ioniques sont aussi liées entre eux par la condition de neutralité :

sur la face gauche : $v_A\, A'_1 + v\, C'_1 = v_B\, B'_1$

sur la face droite : $v_D\, D'_2 + v_B\, B'_2 = v_C\, C'_2$

On tire de ces nouvelles relations l'expression :

(16) $$B'_1 - B'_2 = C'_2 - C'_1 = \frac{v_A\, A'_1 + v\, D'_2}{v_B + v_C}$$

Remarque. Rien ne permet d'affirmer que la condition $v_A\, \Delta_A = - v_D\, \Delta_D$ entraîne la condition $v_B\, \Delta_B = - v_c\, \Delta_c$. Le problème ne peut donc être entièrement résolu. L'expérience d'apposition croisée du chapitre IV permet de déterminer les cas où l'on peut écrire $v_B\, \Delta_B = - v_c\, \Delta_c'$: ce sont les cas où la ligne d'inversion ne se déplace pas au cours de l'expérience.

V. CHAMP ÉLECTRIQUE ($- dV/dx$) SUR LE FRONT DE PRÉCIPITATION A L'ARRÊT

L'expression générale 6 bis devient, sur le front de précipitation et sur la face gauche :

$$H_1 = - dV_1/dx = \frac{RT}{F} \frac{u_A v_A A'_1 + u_C v_C C'_1 - u_B v_B B'_1}{(u_A v_B + u_C v_C)\, v_B\, B}$$

sur la face droite :

$$H_2 = - dV_2/dx = \frac{RT}{F} \frac{u_C v_C C'_2 - u_B v_B B'_2 - u_D v_D D'_2}{(u_B v_B + u_C v_C)\, v_C\, C}$$

Il y a donc discontinuité du champ électrique sur le front de précipitation.

(17) $$H_1 - H_2 = - \frac{RT}{F} \frac{v_A\, A'_1 + v_D\, D'_2}{(v_B + v_C)\, v_B\, B}$$

Cette discontinuité ne disparaît que dans le cas particulier où les mobilités des ions actifs u_A et u_D sont égales (voir équation 14).

Si $u_D < u_A$, $v_A\, A'_1 + v_D\, D'_2 > o$, donc $H_2 > H_1$: cela correspond à une localisation de charge + sur le front de précipitation.

Si $u_D > u_A$, $v_A\, A'_1 + v_D\, D'_2 < o$, donc $H_1 > H_2$: localisation de charge — sur le front de précipitation. *La charge électrique sur le front de précipitation est du signe de l'ion actif le plus mobile.*

VI. FRONT DE PRÉCIPITATION EN MOUVEMENT

Ce problème n'a jamais été résolu que d'une manière empirique. De nombreux auteurs se sont attachés à le résoudre, sans grand succès. J'aborde ici ce problème, en me plaçant au point de vue développé dans ce chapitre.

Soient $v_A \Delta_A$ et $v_D \Delta_D$, les débits sur le front de précipitation à un instant t. Si $u_A v_A A'_1 = - u_D v_D D_2$, le front de précipitation restera immobile. Si $u_A v_A A'_1$ est différent de $- u_D v_D D'_2$, le front de précipitation se déplacera.

Le problème que l'on se pose est de déterminer la vitesse U de déplacement du front de précipitation, dans ce dernier cas.

On sait que, si Δ_A représente le débit des ions A^+ à travers une surface unité normale à la diffusion, placée à la distance x, $(\Delta_A + \frac{d\,\Delta_A}{dx} dx)$ le débit à travers une surface identique placée en $x + dx$, la variation de la concentration en fonction du temps, dans l'élément de volume compris entre les deux surfaces, s'exprime par :

$$\frac{dA}{dt} = - \frac{d\,\Delta_A}{dx}$$

la formule qui donne $\frac{d\,\Delta_A}{dx}$, dans le cas d'un mélange de quatre ions de mobilités différentes, serait trop compliquée.

Aussi nous allons nous placer dans le cas où les mobilités sont toutes égales : $u_A = u_B = u_C = u_D = u$ (1).

Dans ce cas, le champ électrique de diffusion est partout nul et l'on a :

$$\Delta_A = - u\,RT\,A' \qquad \frac{d\,\Delta_A}{dx} = - u\,RT\,A''$$

$$\Delta_D = - u\,RT\,D' \qquad \frac{d\,\Delta_D}{dx} = - u\,RT\,D''$$

d'autre part, au point d'abscisse x et de concentrations A

$$\frac{dA}{dt} = \frac{dA}{dx}\frac{dx}{dt} = A' \times V_A$$

V_A représente la vitesse de déplacement de la concentration A

$$V_A = u\,RT \frac{A''}{A'}$$

cela est vrai, quelle que soit la concentration A, en particulier lorsque A = o, c'est-à-dire sur le front de précipitation ; la vitesse V_A représente alors la vitesse de déplacement du front de précipitation :

$$U = u\,RT \frac{A''_1}{A'_1} \tag{18}$$

A'_1 et A''_1 représentent le gradient et la dérivée du gradient des concentrations A au contact du front de précipitation, dans le milieu 1.

On aurait de même :

$$U = u\,RT \frac{D''_2}{D'_2} \tag{18 bis}$$

(1) Dans la pratique courante, sauf si des ions H^+ ou OH^- interviennent dans la réaction, les mobilités des ions ne sont guère différentes les unes des autres.

D'_2 et D''_2 représentant le gradient et la dérivée du gradient des concentrations D au contact du front de précipitation, dans le milieu 2, d'où nécessairement la relation

$$\frac{A''_1}{A'_1} = \frac{D''_2}{D'_2}$$

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE III

LA MÉTHODE D'APPOSITION CROISÉE

Emploi d'un gel immobilisateur
Plaques de concentrations. Diffusion linéaire.
Apposition croisée.

I. EMPLOI D'UN GEL IMMOBILISATEUR

Si l'on veut observer les phénomènes dus à la diffusion seule, il faut éliminer, pendant la précipitation, toutes les autres causes de déplacements : chute de précipité ; mouvements de convexion de la solution ; forces interfaciales entre les solutions en présence, etc. Le moyen le plus simple consiste à faire réagir les corps dans un milieu immobilisateur : un gel colloïdal, ou même un milieu capillaire tel que sable fin, verre fritté.

J'ai utilisé dans mes expériences la gélatine qui présente sur tous les gels, de nombreux avantages techniques. Mais j'ai vérifié que les mêmes phénomènes se reproduisent dans d'autres gels, en particulier la gélose et la silice gélatineuse. Ainsi, les propriétés que j'ai mises en évidence ne sont pas des propriétés spécifiques de la gélatine.

L'emploi d'un gel colloïdal semble présenter de multiples inconvénients. Je me suis assuré, toutefois, que l'imperfection de la méthode ne dénaturait pas trop les phéno-

mènes que je me proposais d'étudier. D'ailleurs les expériences faites sont parfaitement reproductibles, et indépendantes, dans une large mesure, de la concentration de la gélatine (1).

Lorsqu'on met en contact deux gélatines imprégnées de réactifs précipitants, la précipitation, qui débute sur l'interface de contact, envahit l'une ou l'autre gélatine. Il faudrait faire de nombreuses expériences, en faisant varier les concentrations des réactifs, pour résoudre, dans son ensemble, le problème suivant : « de quel côté se produira l'envahissement du précipité et à quelle vitesse le front de précipitation se propage-t-il dans le milieu envahi ? »

Le milieu gélatineux que nous employons, nous permet de résoudre facilement ce problème. Il est, en effet, facile dans un tel milieu de faire varier les concentrations d'un réactif d'un point à un autre d'une manière continue : au lieu d'une plaque de gélatine uniformément imprégnée, j'emploie dans mes expériences des *plaques de concentrations*.

II. PLAQUES DE CONCENTRATIONS

Rien de plus facile que de réaliser une plaque de concentration. Celles que j'ai employées sont constituées par des plaques de verre de format 6 1/2 × 9, sur lesquelles on coule une couche bien uniforme de gélatine à 3,5 % à 5 %, épaisse de 1,5 à 2 mm.

---

(1) Les inconvénients sont de deux natures : 1° altération de la diffusion : dans une gélatine à 5 % les coefficients de diffusion sont les mêmes que dans l'eau, à moins de 10 % près ; 2° altération de la précipitation : on pourrait s'attendre à ce que le gel s'oppose par sa rigidité à la naissance des germes, puis à leur croissance. Il n'en est rien, du moins pour les gélatines de concentrations inférieures à 10 %. Il faut noter enfin que la solubilité des précipités est notablement accrue par la présence du colloïde immobilisateur.

Ces plaques sont suspendues au-dessus d'une solution de concentration connue du réactif désiré, de façon qu'un de leurs bords baigne dans la solution.

Le réactif diffuse lentement dans la plaque, ascensionnellement, pourrait-on dire, et en deux à quatre jours, suivant le réactif, la plaque de concentration est prête à être employée. Il faut éviter la dessiccation de la gélatine, et pour cela faire les diffusions sous une cloche bien fermée.

III. DIFFUSION LINÉAIRE DANS LES PLAQUES DE CONCENTRATIONS

Les concentrations du réactif s'établissent, dans la plaque ainsi réalisée, d'une manière continue et suivant des lois théoriquement bien déterminées.

L'équation d'un champ de diffusion s'établit comme celle du régime des températures dans la propagation de la chaleur dans un milieu homogène : la théorie analytique de *Fourier* a reçu de nombreuses applications déjà, dans le domaine de la diffusion des corps dissous.

Dans nos plaques de concentrations, nous avons réalisé un *champ de diffusion linéaire*. Celui-ci a pour équation :

$$C = C_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} \, dz \right]$$

avec C_0 = concentration au départ = concentration de la solution où baigne la plaque. On la considère comme constante pendant toute la durée de la diffusion.

$z = \zeta / 2\sqrt{Dt}$

ζ = abscisse du point considéré, comptée à partir de la ligne de départ (surface de la solution).

D = coefficient de diffusion du réactif ; on peut employer la formule de Nernst-Haskell pour l'évaluer.

t = le temps.

la *figure 3* montre le tracé de cette courbe, ou *profil de diffusion* du champ linéaire. On remarque qu'il se confond, en première approximation, et jusqu'à environ $z = 0{,}7$ et $C = 0{,}3\ C_O$, avec la droite :

$$(20) \qquad C = C_O\,(1 - z) = C_O\left(1 - \frac{\zeta}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Fig. 3 : courbe $C/C_0 = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-z^2}dz$
et droite $C/C_0 = 1 - z$
$\left(z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

On peut donc, suivant cette approximation évidemment grossière, supposer que les concentrations suivent, dans la plaque de concentration, une loi linéaire décroissante, depuis la ligne de départ, où la concentration est C_O jusqu'à une ligne-origine où la droite $C = C_O\,(1 - z)$ coupe l'horizontale $C = O$.

L'abscisse de ce point par rapport à la ligne de départ est $\zeta_o = 2\sqrt{Dt}$: en prenant ce point comme origine, l'équation de la droite devient :

$$(21) \qquad C = \frac{C_O}{2\sqrt{Dt}}\,\zeta'$$

ζ' est l'abscisse à partir de cette nouvelle origine.

IV. APPOSITION CROISÉE

On emploie deux plaques de concentrations, l'une pour chaque réactif, et on appose les deux plaques gélatine contre gélatine, en les orientant de façon que les directions de diffusion soient perpendiculaires entre elles.

Ainsi, nous voulons étudier la précipitation du sulfate de baryum, dans la réaction chlorure de baryum sur sulfate de potasse.

Nous préparons deux plaques de diffusion, l'une pour $Ba\,Cl_2$, l'autre pour $K_2\,SO_4$. La première plaque sera orientée « Nord-Sud », de façon que la ligne de départ soit au Nord et les concentrations croissantes du Sud au Nord : elles s'inscrivent en ordonnées. La deuxième plaque sera orientée « Est-Ouest » et apposée sur la première de façon que la ligne de départ soit à l'Est et les concentrations croissantes d'Est en Ouest : elles s'inscrivent en ordonnées.

Ainsi, au moment précis de l'apposition, les concentrations initiales $[Ba^{++}] = 1/2\ (Cl^-]$ et $SO_4^{--}] = 1/2\ [K^+]$ en un point donné de l'interface, sont mathématiquement déterminées par les ordonnées et abscisses de ce point (*fig. 4*).

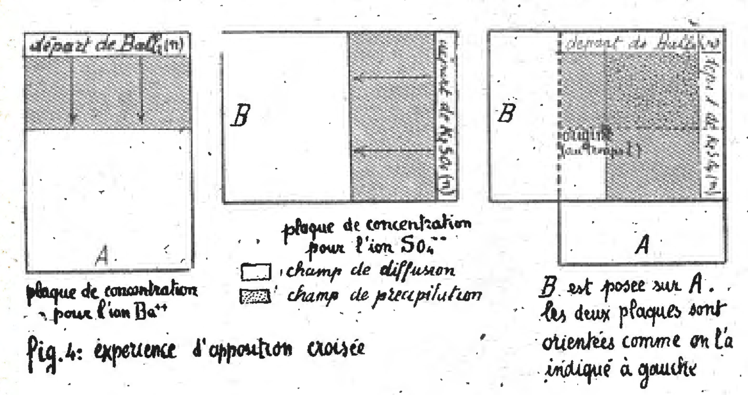


Fig. 4 : expérience d'apposition croisée

Remarque. — Dans les expériences que je vais décrire, je dispose toujours les plaques de diffusion de façon que les concentrations du cation actif (Ba^{++} par exemple) soient portées en *ordonnées*, et les concentrations de l'anion actif ($SO4^{--}$ par exemple), en *abscisses*.

CHAPITRE IV

RÉSOLUTION EXPÉRIMENTALE DU PROBLÈME DU FRONT DE PRÉCIPITATION POUR LES FAIBLES CONCENTRATIONS DES RÉACTIFS

Description de l'expérience.
Ligne d'inversion et arrêt du front de précipitation.
Variation de la ligne d'inversion.
Résolution pratique du problème.

I. DESCRIPTION DE L'EXPÉRIENCE

Prenons le cas, déjà cité, de la précipitation du sulfate de baryum.

On a préparé une plaque de diffusion de $Ba\,Cl_2$ (0,1 équiv.-gr. sur la ligne de départ) et une plaque de diffusion de $K_2\,SO_4$ (0,1 équiv.-gr. sur la ligne de départ). Les deux plaques sont apposées, gélatine contre gélatine, comme l'indique la *figure 5*.

D'abord un voile de précipité se forme, occupant la plus grande partie de l'interface des deux plaques. Pendant que ce voile s'épaissit, on voit se dessiner en diagonale une ligne aussi nette qu'un trait de crayon. Au bout de trois heures environ, la ligne est très fortement marquée. Une coupe à travers les gélatines rend compte du phénomène.

Sur la coupe *a b c* (fig. 5), on voit que le précipité de sulfate de baryum envahit la plaque $K_2\,SO_4$, là où la concentration en $BaCl_2$, de la plaque adverse est élevée ; il pénètre dans la plaque $BaCl_2$, là où la concentration de $K_2\,SO_4$ de la plaque adverse est élevée. Ces deux régions ont pour limite commune un point *b* où la précipitation se fait entièrement sur l'interface et ne pénètre ni dans l'un,

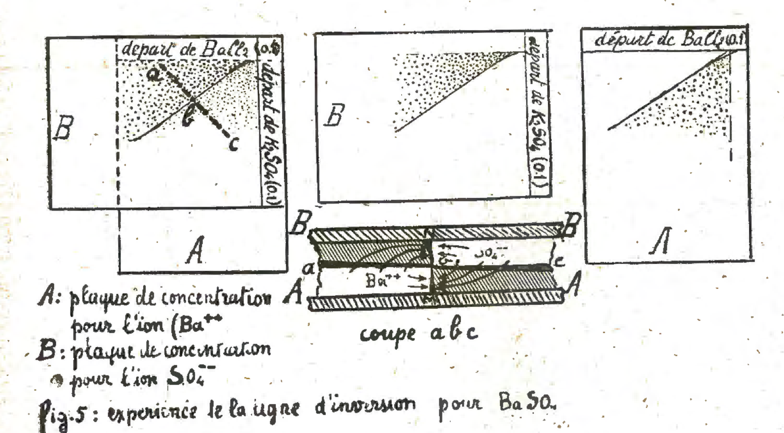


fig. 5 : experience de la ligne d'inversion pour Ba SO.

ni dans l'autre domaine. Le point *b* est précisément la trace de la ligne que nous avions observée. Cette ligne est donc dans le lieu des points où s'inverse le sens de pénétration du précipité : nous lui donnons le nom de *ligne d'inversion*.

Si l'on sépare les deux plaques l'une de l'autre, le phénomène apparaît encore avec une très grande netteté. Sur la plaque $K_2\,SO_4$, la ligne d'inversion se présente comme la limite vers le bas du champ de précipitation ; sur la plaque $BaCl_2$, comme la limite vers la gauche (*fig. 5*).

Un phénomène de diffusion secondaire contribue à renforcer la ligne d'inversion : il s'agit d'un amas de précipité

en forme de mur M *b* N, qui dessine sur la coupe une sorte de croix avec l'amas principal de précipité.

La diffusion des ions Ba^{++} se faisant dans le sens des flèches, la précipitation, abondante au début, devient ensuite de plus en plus faible, parce que la première précipitation a épuisé la plaque de son réactif, au-devant du front de précipitation. Mais la diffusion des ions Ba^{++} oblique latéralement, et elle pénètre dans des régions où la gélatine n'est plus épuisée de son réactif. A mesure qu'elle progresse, en diminuant d'intensité, elle se heurte à des ions SO_4^{--} diffusant latéralement en sens inverse, de plus en plus abondants. Les deux diffusions s'équilibrent le long d'une ligne bN : en bN, le précipité se forme sur place (comme sur la ligne d'inversion), d'où nouvel amas de précipité dense sur cette ligne. Un phénomène analogue explique la précipitation en bM.

II. GÉNÉRALITÉS DU PHÉNOMÈNE

Le phénomène de la ligne d'inversion n'est pas particulier au sulfate de baryum. On la réalise aisément avec les précipités suivants :

$BaSO_4$.	$BaCl_2$.	Ba CrO4.
Ag Cl.	Ag Br.	Ag I, etc.

Il semble que, pour faire apparaître la ligne d'inversion d'un précipité, il soit nécessaire que les réactifs soient suffisamment dilués. Ainsi, pour le sulfate de baryum, il faut opérer avec des concentrations inférieures à $\frac{n}{10}$, tandis que pour le ferrocyanure de cuivre il faut opérer avec des concentrations inférieures à $n/250$. Au-dessus de ces seuils de concentrations, la ligne d'inversion disparaît pour faire place à un autre phénomène : le voile d'arrêt de précipitation (voir chap. V). Cependant, certains précipités, par exemple le chromate d'argent, ne présentent pas de ligne d'inversion, même pour les dilutions extrêmes (voir p. 37).

Bien que le phénomène soit toujours le même quelle que soit la réaction produite, on observe certaines variations. La plus importante est celle qui a trait au *déplacement de la ligne d'inversion* au cours de l'expérience : ce déplacement est particulièrement sensible dans l'apposition $AgNO_3 + NaCl$: la ligne d'inversion, accompagnée du « mur » MbN, n'est nette qu'au début de l'expérience. Quelques heures plus tard, ligne d'inversion et mur ont balayé la plaque sur quelques 5 à 6 mm. ; la figure de précipitation est plus difficile à interpréter.

III. LIGNE D'INVERSION ET ARRÊT DU FRONT DE PRÉCIPITATION

Sur la ligne d'inversion, les diffusions des deux réactifs s'équilibrent, de telle sorte que la précipitation se fait sur place ; les conditions de précipitation sont donc celles que nous avons étudiées, dans le chapitre II, sous le nom d'arrêt du front de précipitation.

Nous avons vu que la condition : $v_A \Delta_A = - v_D \Delta_D$ se traduit par la relation :

$$(14) \qquad u_A v_A A'_1 = - u_D v_D D'_2$$

qui relie les gradients de concentrations des ions actifs A^+ et D^-. *La ligne d'inversion serait donc le lieu des points où les gradients de concentrations des ions actifs sont dans un rapport constant.*

L'expérience ne donne pas les gradients, mais seulement les concentrations initiales, c'est-à-dire les valeurs de concentrations à l'instant précis où les deux gélatines sont mises en contact : ces valeurs sont mesurées approximativement par les abscisses et ordonnées du point considéré (voir chap. III, formule 21). Toutes choses égales d'ailleurs,

les gradients sont, au temps t, proportionnels aux racines carrées des concentrations initiales A_O et D_O. La condition (14) — $\frac{v_A A'}{v_D D'} = \frac{u_D}{u_A}$ est réalisée le long de la ligne, lieu des points où $\frac{v_A A_O}{v_D D_O} = \frac{u^2_D}{u^2_A}$: cette ligne est approximativement une droite.

Lorsque le temps t croît, les gradients A'_1 et D'_2 diminuent mais restent dans le rapport exprimé par la relation (14) : on constate en effet que la ligne d'inversion ne se déplace pas, ou se déplace peu au cours de l'expérience.

Remarque. — Le domaine $v_A \Delta_A = -v_D \Delta_D$ est linéaire : cela prouve que le problème de l'arrêt de précipitation est entièrement déterminé, dès que l'on se donne une concentration initiale. Or, j'ai signalé que l'on ne pouvait, à priori, expliciter la relation entre Δ_B et Δ_C et par conséquent, que l'on ne pouvait pas résoudre complètement le problème de l'arrêt du front de précipitation.

Cette indétermination est levée par l'expérience de la ligne d'inversion. En effet, *si cette ligne d'inversion ne se déplace pas* au cours de l'expérience, c'est que $v_B \Delta_B = - v_C \Delta_C$ en même temps que $v_A \Delta_A = - v_D \Delta_D$. Donc la relation entre Δ_B et Δ_C peut être explicitée, et le problème entièrement résolu. Dans le cas où la ligne d'inversion se déplace, une variable de plus doit être introduite dans le problème : seules les relations (15) et (16) du chapitre II peuvent être écrites.

IV. VARIATIONS DE LA LIGNE D'INVERSION

J'ai essayé de reconnaître dans quelle mesure les ions inactifs influaient sur le tracé de la ligne d'inversion.

Les expériences ont été faites avec différents sels de baryum et différents sulfates. Il a été reconnu que la pente de la ligne d'inversion varie suivant les réactifs employés et que la variation se fait bien dans le sens indiqué par la théorie ; mais, quantitativement, on n'observe pas une bonne concordance.

Ainsi le coefficient de diffusion de $BaCl_2$ étant égal à 50, celui de $Na_2 SO_4$ à 49, la pente de la ligne d'inversion devrait être égale à $\sqrt{60/49} = 1{,}10$. On mesure 0,8.

Le coefficient de diffusion de $Ba(CH_3 CO_2)_2$ étant égal à 40, celui de $K_2 SO_4$ à 67, la pente de la ligne d'inversion devrait être égale à $\sqrt{40/67} = 0{,}77$. On mesure 0,6.

Il est certain que l'hypothèse, suivant laquelle les gradients des ions actifs A'_1 et D'_2 ne dépendent que des concentrations A_o et D_o à l'instant initial et du temps t, est erronée. L'expérience précédente montre, comme on devait s'y attendre, que A'_1 et D'_2 dépendent aussi de la nature des ions actifs.

V. RÉSOLUTION EXPÉRIMENTALE DU PROBLÈME DU FRONT DE PRÉCIPITATION

Le problème pratique suivant se pose couramment : étant donné deux réactifs AB et CD mis en contact, quel est le réactif qui sera envahi par la précipitation et avec quelle vitesse se propage le front de précipitation dans le réactif envahi ?

L'expérience d'apposition croisée donne une réponse immédiate à la question : à condition qu'on ait déterminé l'équation de la ligne d'inversion.

Deux ou trois expériences suffiront à déterminer les coordonnées de points de la ligne d'inversion : on cherche-

ra à faire varier les concentrations de départ des deux réactifs de façon à ce que la ligne d'inversion passe par le point de croisée des lignes de départ ; les concentrations de départ seront les coordonnées d'un point de la ligne d'inversion.

La ligne d'inversion étant déterminée de cette manière, il sera possible de répondre au problème posé, pour n'importe quelles concentrations des réactifs en présence : la position du point représentatif des deux concentrations par rapport à la ligne d'inversion nous renseigne immédiatement.

La vitesse de propagation du front de précipitation est mesurée par la pénétration du précipité dans la gélatine au bout d'une heure par exemple : cette mesure sera faite sur une coupe telle que la figure 5. Une série de coupes parallèles nous renseignera à l'avance sur les vitesses de pénétration relatives à toutes les concentrations que l'on peut envisager.

CHAPITRE V

RÉSOLUTION EXPÉRIMENTALE DU PROBLÈME DU FRONT DE PRÉCIPITATION POUR DE FORTES CONCENTRATIONS DES RÉACTIFS

I. DESCRIPTION DE L'EXPÉRIENCE AUX CONCENTRATIONS ÉLEVÉES

Lorsque les concentrations sont faibles, la méthode d'apposition croisée met en évidence le seul phénomène d'inversion (ligne d'inversion). Mais, dès que les concentrations de départ deviennent élevées, les figures de précipitation font apparaître un phénomène nouveau : *l'arrêt de précipitation*. Je vais décrire l'expérience faite avec des plaques de diffusion de chlorure de baryum et de sulfate de potassium, dont les concentrations sur les lignes de départ sont 0,25 équivalent par litre (figure 6).

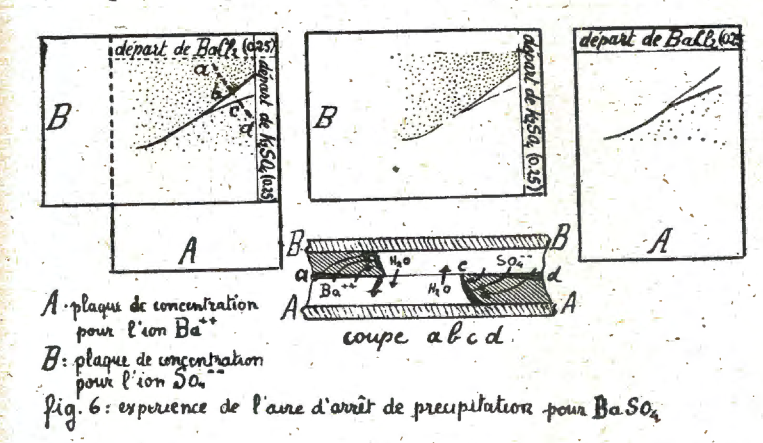


fig. 6 : expérience de l'aire d'arrêt de précipitation pour $BaSO_4$

Dès l'instant de l'apposition, un voile de précipité $BaSO_4$ apparaît sur l'interface, mais non pas sur toute la surface d'apposition : une aire triangulaire, localisée dans la région des concentrations les plus élevées, reste vierge de toute précipitation. Les deux lignes extrêmemement nettes, qui limitent cette aire triangulaire, sont appelées Lignes d'arrêt. La précipitation se propage vers les régions de plus

faibles concentrations où se dessine la ligne d'inversion, dont nous venons de parler au chapitre IV. Ligne d'inversion et ligne d'arrêt concourent à un même point : ces trois lignes dessinent une sorte d'Y.

Une coupe à travers la plage triangulaire d'arrêt de précipitation nous permet d'observer le phénomène (figure 6). Entre *a* et *b*, les concentrations de chlorure de baryum sont élevées : la précipitation envahit la plaque K_2SO_4. Entre *c* et *d*, les concentrations de sulfate de potassium sont élevées, la précipitation envahit la plaque Ba Cl_2. Mais entre *b* et *c*, aucun précipité ne se forme, ou plutôt il se forme un voile très léger sur l'interface, dont l'épaississement est extrêmement lent, à tel point que la gélatine reste tout à fait transparente. La diffusion des réactifs aboutit à la formation d'un amas de précipité, qui s'appuie sur les lignes d'arrêt, phénomène analogue à celui que nous avons décrit sur la ligne d'inversion.

On remarque encore, sur la coupe *a b c d*, le gonflement des gélatines aux points *b* et *c* : en *b*, c'est la plaque Ba Cl_2 qui augmente de volume, alors qu'en *c* c'est la plaque K_2SO_4. L'interface *b c* semble jouer le rôle d'une membrane hémiperméable, qui empêche les ions de diffuser librement, mais n'empêche pas l'eau de passer : en *b* et *c*, ce sont les gélatines hypertoniques qui gonflent aux dépens de la gélatine adverse hypotonique.

II. GÉNÉRALITÉS DU PHÉNOMÈNE

L'arrêt de précipitation paraît être un phénomène tout à fait général. *Tous* les précipités, dont j'ai réalisé les figures de précipitation, l'ont présenté et à un degré extrême. Le sulfate de baryum est, à ce point de vue, un cas assez faible ; le chlorure d'argent n'est, pas davantage, un

exemple typique. Dans beaucoup de cas, la plage d'arrêt de précipitation couvre un vaste domaine de la surface totale de précipitation : le ferrocyanure de cuivre en est un des meilleurs exemples.

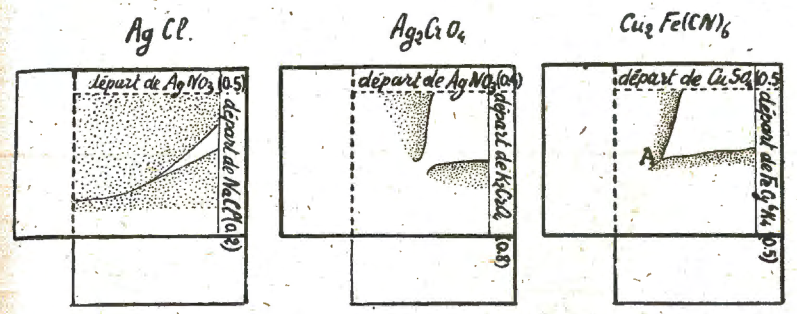


fig. 7 : exemples typiques de figures d'apposition croisée.

Dans le cas du chromate d'argent [1], le phénomène d'inversion aux faibles concentrations n'existe plus : au lieu de se joindre, les deux lignes d'arrêt s'évitent, et, à la place de la ligne d'inversion, le domaine d'arrêt de précipitation pousse une digitation largement ouverte.

III. OBSERVATION DE L'ARRÊT DE PRÉCIPITATION DANS QUELQUES PHÉNOMÈNES CLASSIQUES

Un phénomène aussi important ne pouvait pas passer inaperçu aux yeux des observateurs. Mais la méthode d'apposition croisée le met en évidence mieux que toute autre ; elle apporte la preuve de sa généralité, et permet d'en définir les limites.

I. Lorsqu'on laisse tomber un cristal de nitrate d'argent dans une solution concentrée de chromate de potassium,

(1) Expériences faites avec des gélatines préalablement déchlorurées.

le cristal se couvre d'une pellicule rouge de chromate de d'argent, mais *ne se dissout pas* : plusieurs heures après il est encore intact [1].

L'expérience inverse réussit parfaitement : un cristal de chromate de potassium ne se dissout pas dans une solution concentrée de nitrate d'argent.

On peut faire les mêmes observations avec le sulfate de cuivre et le ferrocyanure de potasse, le chlorure de baryum et le sulfate de potasse, le nitrate d'argent et le chlorure de sodium, etc.

Ce phénomène paraît donc tout à fait général. L'explication en est simple : le cristal commence par se dissoudre, une couche saturée se forme à sa surface et, au contact de la solution concentrée, un voile de précipité se forme, qui interdit toute diffusion (donc toute nouvelle dissolution) et tout échange d'ions (donc toute nouvelle précipitation).

C'est bien le phénomène de l'arrêt de précipitation, que nous observions entre deux gélatines imprégnées de réactifs concentrés. Il est facile de se rendre compte que la non-dissolution du cristal cesse, dès que l'on sort du domaine de concentrations, que limitent, sur les plaques d'apposition, les deux lignes d'arrêt. L'expérience a été faite pour le ferrocyanure de cuivre : les cristaux de ferrocyanure de potassium ne se dissolvent pas et le ferrocyanure de cuivre ne précipite librement dans une solution de sulfate de cuivre, que si la concentration de celle-ci a été abaissée à 1/125 équivalent-gramme. Une plaque de diffusion, préparée avec cette solution $CuSO_4$ 1/125, et apposée contre une plaque de diffusion de ferrocyanure, donne une figure d'apposition où l'on ne voit plus qu'une portion de la

(1) C'est le « chemical gardens » des auteurs anglais.

figure 7 limitée par une horizontale passant très près et au-dessus du point A.

II. Je rappelle l'expérience bien connue des *cellules de Traube ou de Pfeiffer*. Dans une solution concentrée de ferrocyanure de potassium, on plonge un tube par lequel on fait arriver doucement une solution concentrée de sulfate de cuivre. Au contact de la goutte, une membrane brune de ferrocyanure de cuivre se forme, mais la précipitation s'arrête à ce stade. Le saccule de ferrocyanure de cuivre ainsi formé se déforme au gré des mouvements qu'on lui imprime, se cicatrise si on le déchire et jouit des propriétés d'une membrane hémiperméable [1].

Nous nous trouvons alors dans le domaine de concentrations compris entre les deux lignes d'arrêt de la figure d'apposition représentée à la figure 9.

Opérons avec des solutions de $CuSO_4$ de plus en plus diluées. La membrane formée devient de plus en plus fragile ; elle se déchire d'elle-même, mais recicatrise aussitôt en vésicules de plus en plus petites. Pour des concentrations plus faibles encore, la fragilité de la membrane est telle qu'elle se déchire sous son propre poids, et aucune cicatrisation n'est possible ; alors qu'il fallait une agitation vigoureuse pour que la précipitation soit complète, les faibles mouvements de convexion et la chute du précipité suffisent maintenant à assurer ce résultat. Cependant, on peut continuer à observer la formation d'une membrane, en faisant rencontrer les solutions dans un tube capillaire de 3 à 5 dixièmes de mm. de diamètre. La membrane, mieux soutenue, ne se détruit plus : elle apparaît au con-

(1) Le ferrocyanure de cuivre précipité dans un diaphragme poreux constitue une des meilleures membranes hémiperméables.

tact des deux solutions et arrête la réaction. J'ai réussi à suivre le phénomène jusqu'à une dilution de 1/100 équivalent de $CuSO_4$. Au-dessous de cette concentration, le précipité qui se forme sur l'interface n'arrête plus la précipitation : celle-ci est complète et les réactifs sont parfaitement miscibles. Cette expérience, beaucoup moins nette que celle de l'insolubilité du cristal, montre cependant l'identité complète du phénomène de la membrane de Pfeiffer avec celui de l'arrêt de la précipitation.

III. Au cours de ses remarquables *travaux sur les lames minces*, H. Devaux (Bibl. 9) a réalisé une expérience qui se rapproche beaucoup de celles que je réalise : il s'agit de la préparation d'une lame mince de sulfure de cuivre.

Sur une solution de sulfate de cuivre, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré gazeux. Une pellicule de sulfure de cuivre se forme à la surface de la solution. Cette pellicule « hémimouillable » (Devaux) flotte sans pouvoir tomber au fond de la solution ; elle se déchire ou se plisse quand on la malmène et fait preuve d'une certaine rigidité et d'une certaine « ténacité ». Cette pellicule cesse de s'accroître en épaisseur lorsqu'elle atteint 0,2 μ environ ; elle cesse alors d'être perméable à H_2S. La précipitation du sulfure est arrêtée ici, comme dans mes expériences, par une fine membrane de précipité qui apparaît sur l'interface de contact des deux réactifs. Cayrel (Bibl. 10) a étudié la variation de l'épaisseur du voile CuS, en fonction de la concentration de la solution cuivrique ; l'épaisseur qui rend le voile imperméable diminue quand la concentration s'élève. En extrapolant la courbe des « épaisseurs limites » en fonction de la concentration, on calcule que pour des concentrations de l'ordre de 6 N en ions Cu^{++}, l'épaisseur serait nulle. On sortirait alors du domaine des

concentrations qui constitue, dans l'expérience d'apposition croisée, l'aire d'arrêt de précipitation (1).

H. Devaux mentionne ailleurs que lorsque la concentration H_2S augmente, il arrive un moment où, à la place de la membrane imperméable, se forme un précipité CuS dispersé, qui tombe au fond du vase. Il est hors de doute que l'on atteint à ce moment l'autre seuil, qui limite le domaine d'arrêt de précipitation.

IV. MÉCANISME DE L'ARRÊT DE PRÉCIPITATION

Les expériences précédentes semblent montrer que l'arrêt de précipitation est dû à la formation d'une *membrane hémiperméable*, qui empêche tout échange d'ions. Nous allons montrer qu'il est impossible, en effet, de concevoir un autre mécanisme.

Revenons à la théorie de Nernst-Arrhénius appliquée au front de précipitation (chapitre II).

1° Pour que tout échange ionique soit arrêté à un niveau donné des couches de mélange, il faut et il suffit que deux ions adverses de charges contraires soient simultanément arrêtés.

En effet : écrivons la condition de neutralité de Nernst :

$$v_A \Delta_A + v_C \Delta_C = v_B \Delta_B + v_D \Delta_D$$

Supposons que C+ et B− soient arrêtés : $\Delta_B = \Delta_C = 0$.

$$v_A \Delta_A = v_D \Delta_D$$

Ceci est impossible parce que Δ_A et Δ_D sont nécessairement de signes contraires. Il faut donc que

$$\Delta_A = \Delta_D = 0.$$

(1) L'expérience n'est malheureusement pas possible avec la gélatine qui réagit sur SH2 et les sulfures alcalins.

2° L'arrêt total des ions ne peut être obtenu par un mécanisme purement électrostatique.

En effet, si le champ électrique de diffusion $\left(-\frac{dV}{dx}\right)$ s'oppose à la diffusion des ions B^- et C^+, dont les gradiants sont en sens contraire, il accélérera au contraire la diffusion des ions A^+ et D^- (gradient de A^+ dans le sens du gradient de B^-, gradient de D^- dans le sens de gradient de C^+).

Donc, pour qu'il y ait arrêt total d'échange ionique, et, par conséquent, arrêt de précipitation, *il faut et il suffit que les deux ions inactifs soient arrêtés mécaniquement sur l'interface* (1).

La formation d'une membrane de précipité, jouissant des propriétés d'une membrane hémiperméable par rapport aux ions inactifs, suffit donc à expliquer l'arrêt de précipitation.

Remarque. — On voit que cette théorie subordonne la réaction chimique à la diffusion. Même si les ions actifs A^+ et D^- traversaient la membrane du précipité AD, le seul fait que les ions inactifs C^+ et B^- sont mécaniquement arrêtés, suffirait à empêcher la suite de la réaction :

$$A^+ + D^- \rightarrow \underset{\downarrow}{AD}$$

L'expérience suivante montre que les ions inactifs ne traversent pas la membrane de précipité. Prenons deux gélatines imprégnées l'une de $BaCl_2$, l'autre de $CuSO_4$, à des concentrations qui nous placent à l'intérieur du domaine d'arrêt. L'application des gélatines l'une contre l'autre est suivie de la précipitation d'un voile léger de $BaSO_4$ sur

(1) Il ne saurait être question de l'arrêt mécanique des ions actifs A^+ et D^- au contact de leur précipité.

l'interface, et la réaction se limite à cela. Plusieurs heures après, on sépare les deux gélatines. La coloration bleue intense due au Cu^{++} est restée dans la gélatine $CuSO_4$. Aucune trace de coloration n'existe sur l'autre gélatine malgré le contact prolongé, aucune réaction ne peut y mettre en évidence l'ion Cu^{++}. La membrane $BaSO_4$ est donc parfaitement imperméable à l'ion Cu^{++} (ici ion inactif).

Cependant une autre expérience semble prouver un passage lent des ions Cu^{++}. Cette expérience sera décrite au cours du chapitre suivant (voir p. 112).

Membrane hémiperméable de précipité.

L'existence de cette membrane de précipité, sur toute l'aire comprise entre les deux lignes d'arrêt, est facile à mettre en évidence.

1° Par chauffage dans l'eau tiède, le support gélatineux fond doucement. La membrane est alors libérée ; elle flotte un moment, puis se déchire en petits fragments. Le phénomène est particulièrement net avec le chromate d'argent : la membrane, rouge orangé par transparence, rouge sombre par réflexion, paraît se casser, plutôt que se déchirer, comme une plaque rigide mais extrêmement mince (1).

2° Pendant la phase d'apparition de cette membrane, on peut suivre, en l'observant sous une certaine incidence, le développement de franges d'interférence de même nature que les anneaux de Newton. Ce phénomène est très net avec le chromate d'argent : la lumière réfléchie est presque monochromatique (rouge) et les franges apparaissent en

(1) Toutes ces expériences avec les sels d'argent doivent être faites avec des gélatines préalablement déchlorurées.

noir. On les voit naître dans le coin supérieur droit des plaques (région des fortes concentrations des deux réactifs) et progresser lentement vers le coin inférieur gauche de l'aire d'arrêt. Elles se moulent contre les lignes d'arrêt, ce qui montre, conformément à l'observation de *Cayrel* sur Cu S (Bibl. 10), que leur épaisseur décroît lorsque la concentration d'un des réactifs croît.

En une demi-heure, j'ai pu voir 4 franges prendre place dans ce dispositif : l'épaisseur de la membrane hémiperméable de chromate d'argent serait de l'ordre du μ.

Tout le problème de l'arrêt de précipitation se concentre sur la nature de la membrane de précipité qui se forme sur l'interface.

J'ai tenté d'obtenir des diagrammes de membrane aux rayons X. Mais la fixation d'une telle membrane et sa conservation à un état d'humidité suffisant est un problème difficile à résoudre. Les clichés obtenus pour la membrane de ferrocyanure de cuivre et celle de chromate d'argent sont très faibles. On distingue cependant, dans les deux cas, un diagramme de raies très fines, qui se superpose à un diagramme de halos flous. La membrane semble donc formée d'éléments cristallins dont l'ordre de grandeur ne dépasse pas le μ, sur un substrat colloïdal. L'élément cristallin semble de même nature que celui que l'on obtient en dehors du domaine d'arrêt de précipitation ; l'élément colloïdal semble d'une nature très différente (1).

(1) St. Fordham et J. T. Tyson (J. Chem. Soc. London ; fer. 1937, 107, p. 483) ont mis en évidence, par la diffraction électronique, le fait que les membranes hermiperméables de ferrocyanures (de Cu, de Pb) ou d'hydroxydes (Cu, Pb, Fe) sont de nature cristalline (grains de 0,1 à 0,2 μ). La phase colloïdale n'interviendrait que pour les membranes de silicates et de tannates. Ces auteurs rejetent la théorie classique qui explique l'hémiperméabilité par la dimension des pores et seraient favorables à une explication basée sur les phénomènes d'adsorption.

J'émets, au sujet de la nature de cette membrane, l'hypothèse suivante : les éléments cristallins, ou *germes*, sont entourés d'une *pellicule aqueuse d'adsorption*. En solution diluée, quand les germes qui apparaissent sont assez éloignés les uns des autres, le précipité cristallin se développe normalement sans aucune cohésion entre les germes. Lorsque la solution devient assez concentrée, les germes sont plus nombreux et plus rapprochés les uns des autres. Pour une certaine concentration, ils entrent en contact par leurs couches d'adsorption ; ces couches assurent une liaison d'abord faible, puis de plus en plus tenace entre les germes : il se forme une membrane cohérente, parfois rigide ; lorsqu'elle atteint une certaine épaisseur, elle devient hémiperméable (1).

Les halos observés correspondraient à la phase « solution adsorbée », et non réellement à une phase colloïdale (2).

V. VARIATION DES SEUILS D'ARRÊT DE PRÉCIPITATION. ROLE DES IONS INACTIFS

J'ai répété l'expérience d'apposition croisée du sulfate de baryum avec différents sulfates et différents sels de baryum (figure 8).

De ces expériences résulte le fait que la position des lignes d'arrêt varie beaucoup suivant l'ion inactif des réactifs employés : par exemple Ba $\underline{(OH)_2}$ + $\underline{H_2}$ SO_4 donne

(1) Cette hypothèse s'inspire des travaux de H. Devaux. Cet auteur a montré l'existence d'une couronne de molécules d'eau adsorbée autour de chaque molécule, Cu SO4, dans les lames minces de ce sel (*CR. Ac. Sc.*, Paris, 212, 588, 1941). Ici c'est un germe, et non une molécule, qui est centre d'adsorption (voir aussi, sur le rôle et l'existence d'une couche d'adsorption aqueuse autour des germes : E. Herlinger (*Z. für Krist.*, 93, 41, 1944).

(2) Fordham et Tyson faisaient le diagramme de diffraction électronique sur des membranes placées dans le vide : cela expliquerait qu'ils n'aient pas observé le halo dû à la phase eau adsorbée.

une aire d'arrêt qui débute à des concentrations très faibles. Il ne semble pas que cela soit dû aux mobilités extrêmement grandes des ions OH^- et H^+, mais plutôt à leur neutralisation réciproque dans la membrane $Ba\,SO_4$. Le cas $Ba\,(OH)_2 + Mg\,SO_4$, dans lequel les ions « inactifs » se neutralisent encore (avec précipitation de $Mg\,(OH)_2$, montre, en effet, un développement analogue de l'aire d'arrêt.

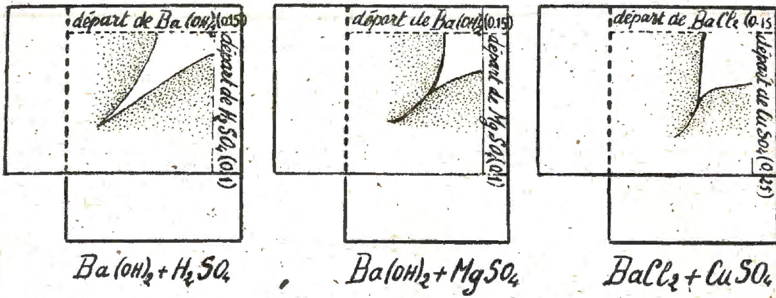


Fig. 8. expériences d'apposition croisée pour $BaSO_4$ avec divers réactifs

Le cas $Ba\,Cl_2 + Cu\,SO_4$ ne correspond cependant pas au même phénomène. L'aire d'arrêt est cependant bien développée. Peut-être faut-il attribuer ce résultat au fait que l'ion Cu^{++} a un coefficient d'activité très faible.

Appendice : *importance du phénomène d'arrêt de précipitation en chimie analytique* :

En chimie analytique, le phénomène d'arrêt de précipitation est une gêne, quelquefois un avantage. Une gêne, parce qu'en stoppant la précipitation il arrête la réaction avant qu'elle ne soit complète, d'où nécessité d'agiter violement le flacon à réaction. Un avantage, parce que, fournissant un précipité de texture membraneuse qui ne passe pas à travers les filtres, il facilite l'opération de filtration.

TROISIÈME PARTIE

APPLICATIONS DIVERSES DE LA MÉTHODE D'APPOSITION CROISÉE

CHAPITRE VI

ÉTUDE DES CHAMPS DE DIFFUSION

Principe de la méthode.
Diffusion de HCl dans une gélatine non déchlorurée.
Étude du front de diffusion du nitrate d'argent dans une gélatine non déchlorurée.
Exemple de diffusion périodique (Na3 PO4).
Étude du front de précipitation (Ba SO4).
Étude de l'arrêt de précipitation (membrane Ba SO4 et Ag2 Cr O4).

Principe de la méthode.

La Méthode d'apposition croisée permet de réaliser des figures de précipitation, remarquables de netteté :

Ligne d'inversion pour les faibles concentrations.
Ligne d'arrêt pour les fortes concentrations.

— J'ai montré, au chapitre III, que les concentrations sur les plaques de diffusion sont grossièrement proportionnelles à la distance à une origine fictive ($\xi_0 = 2\sqrt{Dt}$) voir p. 84.

Dans la méthode d'apposition croisée, les concentrations des ions actifs sont grossièrement proportionnelles aux

abscisses et ordonnées à partir de cette origine fictive (voir p. 90) et les lignes d'inversion ou d'arrêt s'inscrivent grossièrement comme des droites : $(D^-) = f(A^+)$. Supposons que l'une des plaques, celle que nous orientons « Est-Ouest », porte un champ de diffusion anormal. Les lignes d'inversion et d'arrêt ne seront plus des droites : elles présenteront des accidents qui seront une *image* des accidents de ce champ de diffusion. En effet, tout point de la ligne d'inversion réalise encore la relation $D = f(A)$ approximativement linéaire, et comme nous supposons que le champ de diffusion du réactif AB (plaque orientée Nord-Sud) est normal, la concentration A est proportionnelle à l'ordonnée y, on pourra écrire : $D = f(y)$, relation approximativement linéaire : la concentration de l'ion D^-, dans la plaque orientée « Est-Ouest », est, pour un point d'abscisse x, grossièrement proportionnelle à l'ordonnée du point de la ligne d'inversion d'abscisse x.

Le tracé de la ligne d'inversion est donc bien une *image* du profil des concentrations de l'ion D^- dans la plaque de diffusion Est-Ouest. Ce serait le profil lui-même si les relations $D = f(A)$ et $A = \varphi(y)$ étaient strictement des relations linéaires.

La plaque Nord-Sud porte le nom de *plaque révélatrice*. Il est juste de remarquer que, si la concentration de D^- est constante dans la plaque Est-Ouest, l' « image » correspondante est un palier horizontal ; si la concentration de D^- varie brusquement, l' « image » est une verticale, et ceci quelle que soit la relation $D = f(A)$ et $A = \varphi(y)$. Enfin, à un gradient D' de valeur donnée dans la plaque Est-Ouest correspond une pente déterminée sur l' « image ». On ne peut attendre de cette méthode graphique que des résultats purement qualitatifs. Mais ces résultats apportent dans une foule de cas, des renseignements précieux qu'aucune méthode n'a pu encore fournir. Les exemples qui vont suivre sont hâtivement décrits. Quelques-uns mériteraient sans doute une étude approfondie, mais je n'ai voulu indiquer ici que quelques applications possibles de la méthode.

Un seul cas fait l'objet d'une véritable étude : la précipitation périodique du chromate d'argent. Cette étude constitue le sujet du chapitre suivant.

I. ÉTUDE DE LA DIFFUSION DE HCL, DANS UNE GÉLATINE NON DÉCHLORURÉE

On applique sur la plaque de diffusion HCl, une plaque « révélatrice » de nitrate d'argent (pl. de diffusion $AgNO_3$).

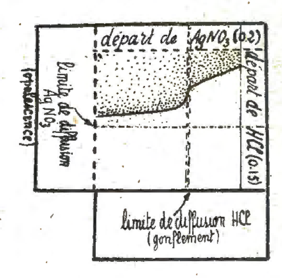


Fig. 9 : profil de concentration Cl^- dans la diffusion de HCl dans la gélatine ordinaire

L' « image » du profil de diffusion est donnée par la ligne d'inversion du précipité Ag Cl.

Elle montre que :

1) La concentration en ion Cl^- est constante dans la plaque : palier horizontal ;

2) en avant du front de diffusion de HCl, la concentration augmente légèrement ;

3) sur le front de diffusion, elle augmente brusquement ;

4) le profil prend une allure régulière en arrière du front de diffusion.

Cette brusque augmentation de la concentration coïncide avec une réaction de l'acide chlorhydrique sur la gélatine ; cette réaction se traduit par un gonflement visible sur les plaques de diffusion (de l'ordre du 1/10ᵉ).

La diffusion des chlorures (NaCl) ne présente jamais cette anomalie. Il faut donc supposer que cette propriété de fixation de l'ion Cl^- par la gélatine dépend de la concentration en ion hydrogène, du pH de la gélatine.

II. ÉTUDE DU FRONT DE DIFFUSION DU NITRATE D'ARGENT DANS UNE GÉLATINE (10 %) NON DÉCHLORURÉE

Dosage de l'ion Cl^- dans une gélatine.

Le nitrate d'argent rend la gélatine opalescente : c'est une réaction de l'ion Ag^+ sur la gélatine. La limite de cette opalescence sur la plaque de diffusion marque le front de diffusion du nitrate d'argent. De plus, l'ion Ag^+ précipite le chlore contenu dans la gélatine ; si bien que l'opalescence est due à la superposition de ces deux phénomènes.

Déposons une plaque de gélatine ordinaire sur la plaque de diffusion $AgNO_3$. La gélatine est normalement chlorée, aussi nous voyons se dessiner une *ligne d'inversion* AgCl, qui sera parallèle au front de $AgNO_3$, parce que la concentration Cl^- de cette plaque est constante.

Préparons des gélatines à 0,025 % $AgNO_3$, 0,050 % $AgNO_3$, etc. Le nitrate d'argent précipite chaque fois une

partie du chlore de la gélatine ; résultat : ces gélatines donneront, par apposition, des lignes d'inversion AgCl, toujours parallèles à la bordure d'opalescence de la plaque $AgNO_3$, mais de plus en plus proches de la bordure. La gélatine sera complètement déchlorurée lorsque la ligne d'inversion sera confondue avec la bordure.

Il y a là, en même temps qu'un procédé de dosage de l'ion Cl^- dans la gélatine, un procédé d'étude du front de diffusion du nitrate d'argent.

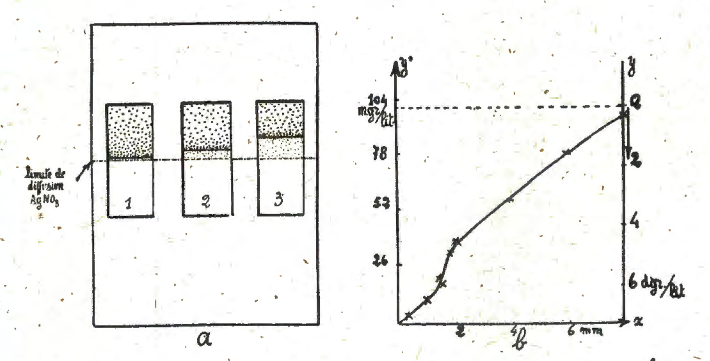


Fig 9 bis. a) déplacement de la ligne d'inversion par déchloruration d'une gélatine commerciale
1) gélatine à 10% + 0,75 gr AgNO3 par litre
2) " + 0,50 gr " "
3) " + 0,25 gr " "
b) représentation graphique de l'expérience précédente
x distances en mm : ligne d'inversion — limite de diffusion AgNO3
y poids AgNO3, en dgr, ajouté à 1 litre gélatine 10 %
y' concentrations, en mgr par litre de gélatine 10 %, de Chlore.
cette courbe permet le dosage du chlore total (0gr101/litre), et donne le profil de concentrations Ag+ au voisinage du front de diffusion

Dans la figure 9 *bis* (*b*) nous portons en abscisses les distances à la bordure opalescente, c'est-à-dire à la droite où la concentration Ag^+ est nulle.

En ordonnées, nous portons *en valeurs négatives* les pourcentages de $AgNO_3$ ajoutés à la gélatine naturelle.

La courbe obtenue est une image du profil de diffusion du nitrate d'argent au voisinage du front de diffusion. Les

concentrations de Ag^+ y sont représentées par les concentrations de Cl^- qui réalisent les conditions de la figure d'inversion ; ces concentrations sont grossièrement proportionnelles aux concentrations Ag^+.

Ce profil présente une inversion nette de courbure pour une concentration Ag^+ représentée par 0,0025 gr. °/₀ Cl^-. Il semble que le relèvement anormal du profil est dû à la la précipitation de Ag Cl : la précipitation de Ag Cl ne débuterait, dans une gélatine à 10 °/₀, que légèrement en arrière du front de diffusion de l'ion argent ($Ag^+ = o$).

III. ÉTUDE DE LA DIFFUSION PÉRIODIQUE DU PHOSPHATE TRISODIQUE DANS UNE GÉLATINE A 5 °/₀

Une plaque de diffusion de phosphate trisodique présente des franges parallèles opalescentes assez espacées pour que l'étude en soit facile.

On se sert comme plaque « révélatrice » d'une plaque de diffusion au sulfate de cuivre.

La figure d'apposition obtenue présente des lignes d'arrêt curieusement déformées par les franges opalescentes. Il ressort du tracé de la ligne d'arrêt supérieure (pénétration de Cu^{++} dans la plaque du phosphate) que la concentration des ions PO_4^{---} subit un relèvement dans les franges opalescentes ; que les limites de cette opalescence se traduisent par des variations brusques de concentrations.

IV. ÉTUDE DU FRONT DE PRÉCIPITATION

J'ai fait, au chapitre II, une étude théorique du front de précipitation. Toute cette étude repose sur la validité de la figure 1, qui représente l'allure générale que l'on peut prêter aux profils de diffusion des différents ions.

La méthode d'apposition croisée permet d'apporter la justification Ba SO_4.

On a préparé une plaque de gélatine au sulfate de cuivre (concentration uniforme 0,2 *n*). Plongée par un bord dans une solution concentrée de chlorure de baryum, cette plaque est envahie par un précipité de sulfate de baryum. En deux jours environ, la pénétration du front de précipitation est suffisante pour qu'on puisse en tenter l'étude.

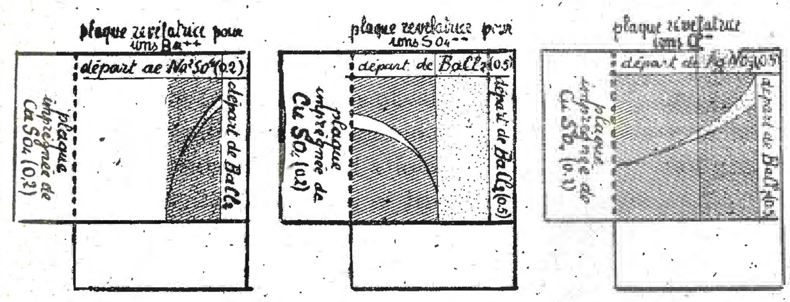


Fig. 10 : détermination des profils de concentrations des ions actifs Ba^{++} et SO_4^{--} et de l'ion inactif Cl^- au voisinage du front de précipitation de Ba SO_4 à l'aide de plaques révélatrices appropriées (▒ champ du précipité Ba SO_4).

Le profil des concentrations des ions Ba^{++} est révélé par une plaque de diffusion $Na_2 SO_4$ (0,2 *n* sur la ligne de départ), le profil des concentrations des ions SO_4^{--}, par une plaque de diffusion de Ba Cl_2 (0,2 *n* sur la ligne de départ).

On constate que les profils des ions actifs Ba^{++} est SO_4^{--} abordent le front de précipitation, sans se superposer, avec un gradient très élevé. Ainsi se justifie l'hypothèse que la solubilité du sulfate de baryum peut être considérée comme rigoureusement nulle et que les phénomènes de sursaturation ne jouent aucun rôle.

Le profil des ions inactifs n'a pu être révélé que pour

l'ion Cl^-, au moyen d'une plaque révélatrice $Ag\ NO_3$ (0,5 *n* sur la ligne de départ).

Le profil franchit le front de précipitation et présente l'allure que nous lui avions attribuée dans la figure 1.

V. ÉTUDE DE L'ARRÊT DE PRÉCIPITATION

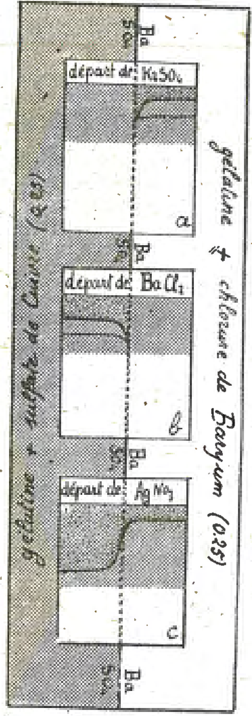


fig. 11: profils de concentrations pour les ions Ba^{++}; SO_4^{--}, Cl^-, au voisinage du voile d'arrêt de précipitation.
a. profil de concentration Ba^{++}
b. " " SO_4^{--}
c. " " Cl^-

J'ai montré (chapitre V), que, lorsque les réactifs sont suffisamment concentrés, la réaction de précipitation est stoppée par la formation sur l'interface de contact d'une membrane de précipité hémiperméable, qui interdit le passage des ions inactifs.

Si l'imperméabilité aux ions est complète, les profils doivent se stabiliser à la longue de façon que les débits Δ_A Δ_B Δ_C Δ_D soient nuls partout. Ceci ne peut être réalisé que si les gradients A' B' C' D' sont partout nuls, donc si les concentrations sont égales partout. L'expérience est schématisée sur la figure 11 (cas de $BaCl_2 + Cu\ SO_4 \rightarrow Ba\ SO_4$) et n'a pu mettre en évidence ce fait :

Après 60 heures de contact les profils de concentrations des ions Ba^{++} (révélé par une plaque de diffusion $K2\ SO4$) et SO_4^{--} (révélé par une plaque de diffusion $BaCl2$) s'infléchissent franchement au voisinage de la membrane d'arrêt ; le profil des ions Cl^- (révélé par une plaque de diffusion $Ag\ NO_3$) montre qu'une petite quantité d'ions Cl^- a traversé la membrane de précipité.

Il ne faut sans doute pas attribuer un hémiperméabilité parfaite à la membrane d'arrêt : c'est la conclusion que nous tirerons provisoirement de cette expérience.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DE LA PRÉCIPITATION PÉRIODIQUE DU CHROMATE ARGENT (phénomène de Liesegang).

La méthode d'apposition croisée est toute indiquée pour l'étude du régime des concentrations dans les précipitations périodiques.

Je me suis attaché à étudier la précipitation périodique du chromate d'argent.

Je diviserai cette étude expérimentale comme suit :

a) *étude des domaines de concentrations où se produit la précipitation périodique ;*

b) *rôle des halogénures comme agent déterminant la précipitation périodique ;*

c) *étude de la zone de formation et de croissance des franges de Liesegang ;*

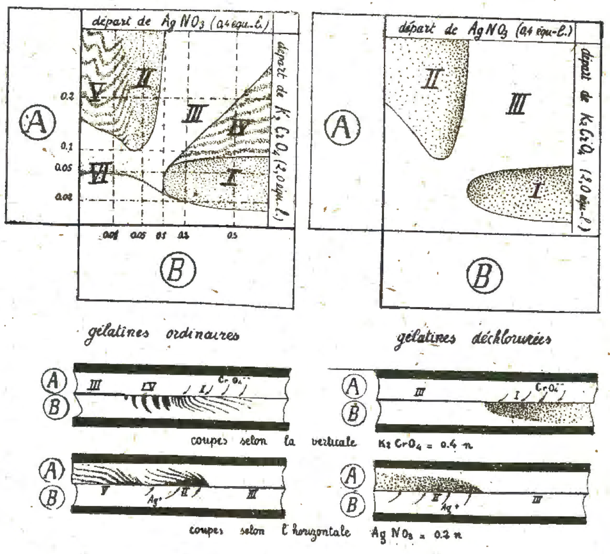
d) *action de germe et croissance des franges de Liesegang* (méthode de surimposition).

A la suite de cette étude je donnerai un essai d'explication théorique de la précipitation périodique du chromate d'argent.

a) *Étude des domaines de concentrations où se produit la précipitation périodique.*

J'utilise deux plaques de diffusion, l'une de nitrate d'argent (0,4 équivalent par litre sur la ligne de départ), l'autre de chromate de potasse (2 équivalent par litre sur la ligne de départ).

Les deux plaques sont apposées perpendiculairement l'une sur l'autre (figure 12).



Figures d'apposition pour le Chromate d'Argent

Fig. 12.

Deux lignes d'arrêt se dessinent immédiatement (I : zone de pénétration du précipité dans la plaque $AgNO_3$; et II : zone de pénétration du précipité dans la plaque K_2CrO_4). Entre les deux lignes d'arrêt se forme un voile

rouge opaque de chromate d'argent (III : voile d'arrêt), de part et d'autre de ces lignes se constituent des franges de Liesegang.

Presque aussitôt après apparaît en IV, dans la plaque $AgNO_3$, une zone formée de franges épaisses. Les franges se développent à partir de la ligne d'arrêt I, et envahissent peu à peu une partie du domaine du voile d'arrêt ; en même temps des franges de Liesegang se développent en V dans la plaque K_2CrO_4, en arrière de la zone II.

D'autres particularités signalent ce diagramme d'apposition : une ligne d'inversion AgCl (VI), due au fait que la plaque K_2CrO_4 contient des ions Cl^- à l'état d'impureté ; le fait que les deux lignes d'arrêt ne se rejoignent pas et qu'il n'y a pas de ligne d'inversion Ag_2CrO_4 (voir chap. V).

J'ai effectué des essais avec des concentrations variées sur les lignes de départ des deux plaques. J'ai obtenu chaque fois des fragments très reconnaissables de la figure de précipitation que nous venons de décrire. Cela a permis de préciser les coordonnées des accidents remarquables de cette figure : c'est ce qui a été fait sur la figure 12.

La vérification de ce tableau d'ensemble a été faite point par point :

On obtient des franges de Liesegang, avec des plaques de gélatine chromatée de concentration inférieure à 0,75 *n* de chromate, en contact par un de leurs bords avec une solution de nitrate d'argent de concentration supérieure à à 0, 1 *n* (domaines II et V).

On obtient encore des franges fines et serrées avec des plaques de gélatine au nitrate d'argent de concentration inférieure à 0,1 *n*, en contact par un de leurs bords avec une solution de chromate de K supérieure à 0,1 *n* domaine I).

On vérifie que la pénétration ne se produit pas et que les

plaques restent intactes, quand les concentrations en présence sont celles des domaines III et IV (supérieures à 0,1 *n* de chromate et à 0,1 *n* de nitrate d'argent [1]).

b) *Rôle des chlorures comme agent déterminant la périodicité de précipitation.*

J'ai recommencé la même expérience avec des gélatines électrodyalisées ou déchlorurées préalablement par le nitrate d'argent (voir procédé p. 109). Ces dernières donnent les résultats les plus constants.

La figure d'apposition obtenue est plus simple que dans le cas de gélatines chlorurées (figure 12), deux lignes d'arrêt limitent une large aire d'arrêt de précipitation couverte d'un voile d'arrêt de précipitation rouge transparent. Il n'y a pas de ligne d'inversion.

On reconnaît le diagramme d'apposition que nous avons appelé de première espèce, moins la région IV.

De plus, on constate que les zones de pénétration du précipité (I dans la plaque $Ag\,NO_3$, II dans la plaque $K_2 GrO_4$) sont d'une couleur rouge brique, et homogènes : *il n'y a pas de Liesegang*, et le précipité ne semble pas cristallisé, vu au microscope.

Pour étudier ces phénomènes de plus près, j'ai réalisé les expériences suivantes :

1) Prenons une plaque de gélatine préalablement déchlorurée contenant 0,75 *n* de chromate de potasse.

Plongée dans le nitrate d'argent à 0,2 *n*, elle est envahie par une précipitation rouge brique opaque homogène (*sans Liesegang*). Cette zone opaque est précédée d'un liseré

(1) Les franges de la zone IV ne se font pas par diffusion du chromate directement à travers la membrane, mais, semble-t-il, par diffusion latérale, en contournant la membrane.

étroit d'un rouge vineux transparent et homogène. Aux rayons X, la gélatine opaque et la gélatine vineuse transparente présentent le même diagramme de *substance colloïdale*.

2) Faisons la même expérience, en usant des mêmes concentrations, mais avec une gélatine ordinaire.

Il se forme un précipité rouge sombre formé de franges serrées du type Liesegang ; vues au microscope, ces franges se résolvent en amas de grains cristallins.

Au-devant de cette zone de précipité est un mince liseré jaune orangé où les franges de Liesegang se forment et s'épaississent [1].

Aux rayons X, ces deux régions présentent toutes deux un diagramme de *substance cristallisée*.

Deux faits importants se dégagent de cette deuxième partie :

1) la précipitation du chromate d'argent n'est périodique qu'en présence de traces de Cl^- ionisé [2] ;

2) la précipitation du chromate d'argent à l'état cristallin ne se fait qu'en présence de traces d'ions Cl^- [3].

c) *Étude de la zone de formation et de croissance des franges de Liesegang.*

Nous avons vu, dans l'expérience précédente, qu'en avant de la zone des franges de Liesegang rouge sombre,

(1) Front de précipitation, dans le cas où le produit de solubilité n'a pas une valeur négligeable.

(2) Cette observation avait été mentionnée par de nombreux auteurs. Voir Taboury et Jauneau, *Bull. Soc. Chim.* 53 (2), 961, 1935.

(3) Ceci n'est vrai que que dans la gélatine, la silice ou l'agar, dans l'eau pure, débarrasée de l'ion Cl^-, tous les essais de précipitation nous ont fourni des diagrammes de chromate d'argent cristallisé.

se trouve un liseré jaune orangé dans lequel on voit naître et s'organiser de nouvelles franges.

Ce liseré correspond, lorsqu'on fait l'expérience avec une gélatine déchlorurée, au liseré rouge vineux transpa-

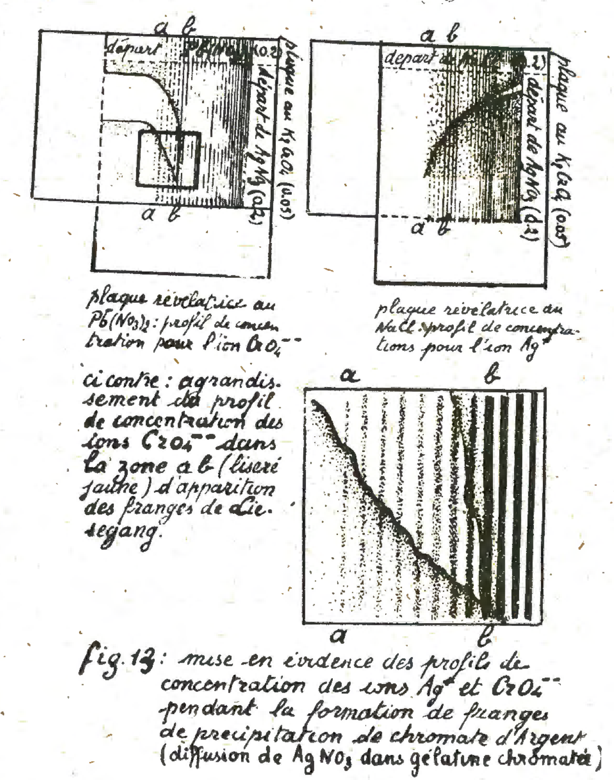


fig. 13 : mise en évidence des profils de concentration des ions Ag^+ et CrO_4^{--} pendant la formation de franges de précipitation de chromate d'Argent (diffusion de $AgNO_3$ dans gélatine chromatée)

rent. C'est à l'étude des profils de concentrations dans ces zones que nous allons nous attacher (zone *a b* dans la figure 13).

On se sert comme révélateur pour l'ion Ag^+ d'une plaque de diffusion de Na Cl, comme révélateur pour l'ion Cro_4^{--}, d'une plaque de diffusion Pb $(NO_3)_3$ (figure 13).

Les figures d'apposition obtenues montrent que le liseré jaune orangé de la gélatine chromatée ordinaire (ainsi que le liseré rouge vineux de la gélatine chromatée déchlorurée) correspond à une région où les champs de diffusion de l'ion Ag^+ et de l'ion Cro_4^{--} s'interpénètrent.

On ne peut dire, en se basant sur le simple examen de ces profils, si la loi de constance du produit de solubilité est respectée :

$$[Ag]^2.\ [Cro_4] = S_{Ag2\ Cro4}$$

où si cette région est en état de sursaturation.

Mais nous verrons, par la suite, qu'il est peu probable qu'une sursaturation soit possible (effet de germe).

Dans ces conditions, nous sommes obligés d'admettre que les profils Ag^+ et Cro_4^{--} sont tels qu'en un point quelconque du liseré orangé la règle [1] :

$$[Ag]^2.\ [Cro_4] = S_{Ag2\ Cro4}$$

soit *approximativement* suivie.

Dans quelles conditions de concentrations les franges de chromate d'argent s'accroissent-elles, dans cette zone de saturation ? L'examen à la loupe du tracé du profil de concentration de l'ion Ag^+ (ligne d'inversion Ag Cl) montre que le profil n'est pas sensiblement modifié au niveau d'une frange de Liesegang.

L'examen minutieux du profil de concentration de l'ion CrO_4^{--} (ligne d'arrêt Pb CrO_4, avec pénétration de CrO_4^{--} dans la plaque de diffusion Pb $(NO_3)_2$) montre une série de petits paliers, chacun coïncidant avec une frange de chromate d'argent (figure 13). Il semble donc que la formation d'une frange n'est pas due à une accumulation locale de l'un des ions actifs Ag^+ ou CrO_4^{--}. La croissance d'une frange

(1) Où toute autre règle, valable pour le milieu colloïdal.

raréfie au contraire les ions CrO_4^{--}. Ce phénomène est la cause de la formation d'un palier au niveau de la frange.

Cette expérience exclut donc toutes théories qui, comme celle de Wi. Ostwald et les théories ondulatoires (Micheleff, Nikiroff et Sehmjakin, Christiansen et Wulf), tentent d'expliquer la précipitation périodique par des accumulations locales d'ions (interférences d'ondes de diffusion).

d) « *Action de germe* » *et croissance des franges de Liesegang.*

Le mécanisme de la croissance des franges de chromate d'argent est dévoilé par l'expérience suivante :

1) Dans une plaque de gélatine ordinaire contenant 0,05 n de chromate de potassium, on a réalisé une série de Liesegang à l'aide d'une solution 0,2 n de nitrate d'argent.

On applique sur cette première plaque une plaque au nitrate d'argent (0,05 n par exemple).

On fait la même expérience en remplaçant la première plaque par une plaque déchlorurée : la précipitation de chromate d'argent se fait alors sous une forme colloïdale (voir § b).

Une coupe transversale montre alors les aspects suivants (figure 14) :

Dans la plaque déchlorurée on observe une pénétration homogène de chromate d'argent colloïdal (couleur brique).

La pénétration est d'autant plus profonde que la concentration en chromate est plus faible (voir vitesse de déplacement du front de précipitation chap. II). Le *profil de pénétration* du chromate d'argent donne donc une « image » du profil de concentration de l'ion CrO_4^{--}.

On remarque que ce profil ne présente pas de discontinuité en pénétrant dans la bordure vineuse.

Dans la plaque de gélatine naturelle (chlorurée), le profil de concentration est le même, mais :

1) en avant du front de précipitation, le chromate formé des franges de Liesegang ;

2) dans le liseré jaune orangé, il ne se dépose, en grains visibles au microscope, que sur les franges périodiques embryonnaires : aucun dépôt ne s'effectue entre les franges.

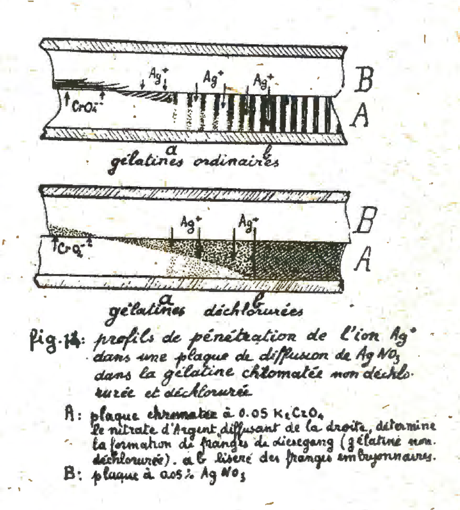


fig. 14 : profils de pénétration de l'ion Ag+ dans une plaque de diffusion de $AgNO_3$ dans la gélatine chromatée non déchlorurée et déchlorurée

A : plaque chromatée à 0.05 K_2CrO_4
Le nitrate d'Argent diffusant de la droite, détermine la formation de franges de Liesegang (gélatine non déchlorurée). a b liseré des franges embryonnaires.
B : plaque à 0.05 % $AgNO_3$

Tout se passe comme si la diffusion de l'ion Ag^+ de la plaque révélatrice dans le liseré jaune orangé était normale, mais que la précipitation de ces ions à l'état de chromate cristallisé ne puisse se faire que sur les germes cristallins préformés dans les franges embryonnaires.

2) Le même phénomène de *surimposition* des franges s'obtient en superposant une plaque de chromate de potasse très concentrée (saturée) à notre plaque de Liesegang. Quoique moins nette que pour l'ion Ag^+, l'expérience montre encore que l'ion CrO_4^{--} diffuse normalement, mais qu'il ne peut précipiter que sur les franges embryonnaires.

Ces deux expériences mettent en évidence un « *effet de germe* » important. Les germes déjà formés servent de centre d'attraction aux ions CrO_4^{--} et Ag^{++} que l'on envoie dans le système de franges de Liesegang. Aucun nouveau germe ne peut apparaître entre les franges déjà formées, parce que le pouvoir d'attraction des germes de ces franges est suffisant pour interdire tout état de sursaturation hors des franges.

Cet effet de germe explique d'une façon satisfaisante la croissance sur place des franges de précipitation.

En somme, les résultats de cette rapide étude peuvent se résumer ainsi :

1) il n'y a pas de précipitation périodique de chromate d'argent dans une gélatine chromatée que si la précipitation est *cristalline*.

La condition nécessaire pour que le chromate d'argent précipite à l'état cristallin est *la présence de l'ion* Cl^-, impureté normale de toute gélatine.

En l'absence de cette impureté, le chromate d'argent précipite à l'état colloïdal et ne donne jamais de franges de Liesegang.

2) Les franges de chromate d'argent naissent et croissent jusqu'à leur développement parfait dans un étroit liseré jaune orangé qui précède le champ de franges de Liesegang de couleur rouge sombre. Cette zone correspond à la région où les champs de diffusion s'interpénètrent : les concentrations des ions Ag^+ et CrO_4^{--} satisfont approximativement la règle :

$[Ag]^2 \cdot [CrO_4] = S^{Ag_2CrO_4}$ (1), c'est-à-dire voisinent toujours les *conditions de saturation* du chromate d'argent.

---

(1) Ou tout autre.

3) Lorsque des germes apparaissent dans ce liseré, localisés sur une même ligne, ils constituent une frange embryonnaire. Celle-ci ne cessera de s'accroître sur place (jusqu'à ce que la concentration CrO_4 devienne nulle) par un *effet de germes* : les germes exercent sur les ions $Ag^+ + CrO_4^{--}$ une force attractive telle qu'aucune cristallisation ne peut se faire entre les franges et que tout le dépôt se localise dans les franges embryonnaires.

Le mécanisme de la précipitation périodique serait complètement expliqué, si nous savions pourquoi de nouveaux

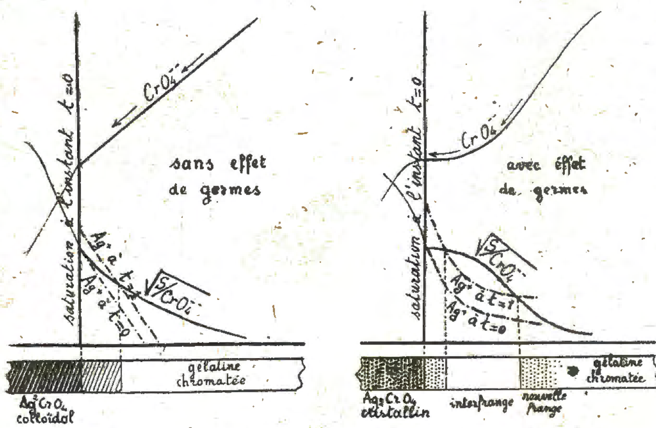


Fig. 15 : schema tres simplifie montrant les consequences de l'effet de germes sur la diffusion des ions actifs Ag^+ et CrO_4^{--}, et la possibilité de l'existence d'une zone non saturée (interfrange), en deça d'une zone sursaturée (nouvelle frange).

germes ne peuvent apparaître qu'à une certaine distance de la dernière frange formée.

Pour ma part, j'explique ce phénomène par l'effet de germe, de la façon suivante (figure 15) :

a) Supposons que l'effet de germe n'existe pas : le profil

de concentration des ions CrO_4^{--} au contact de la dernière frange formée, est approximativement une droite (figure 15 *a*). Figurons la concentration saturante $Ag^+ = \sqrt{S/CrO_4}$ en avant de cette frange (trait plein).

Le front de diffusion de l'ion Ag^+ (trait-point sur la figure) progresse vers la droite. Les parties du profil de concentrations Ag^+, qui sont supérieures à la courbe de saturation $\sqrt{S/CrO_4}$, correspondent à des zones de sursaturation où apparaissent des germes. Ici les germes se forment au contact du précipité déjà formé : le front de précipitation progresse d'une façon continue.

b) Faisons intervenir l'*effet de germe*. La zone d'attraction des ions Ag^+ et CrO_4^{--} par les germes de la dernière frange formée s'étend sur une distance α. En avant de la frange, les ions Ag^+, qui proviennent de la gauche, sont retardés, les ions CrO_4^{--}, qui proviennent de la droite sont accélérés : les profils de diffusion des ions sont modifiés comme l'indique la figure 15 *b*. Le front de diffusion de l'ion Ag^+ progresse vers la droite. Nous voyons qu'il n'est pas impossible cette fois que la courbe des concentrations Ag^+ passe par-dessus la courbe de saturation $\sqrt{S/CrO_4}$ en deux endroits :

1) Dans une zone étroite, au contact de la frange déjà formée. Les nouveaux germes, qui apparaissent dans cette zone, contribuent à augmenter légèrement l'épaisseur de la frange.

2) A une certaine distance de cette frange (distance inférieure au rayon d'action des germes). Les germes qui apparaissent dans cette zone forment une nouvelle frange embryonnaire.

Cette théorie s'apparente à la théorie de Wi. Ostwald (Bibl. 11). Wi. Ostwald attribue en effet la localisation des franges et leur croissance sur place au même phénomène :

la diffusion secondaire des réactifs vers les germes en voie de croissance.

Remarque : le phénomène de Liesegang se présente le plus souvent avec une structure plus complexe : entre les grosses franges, apparentes à l'œil nu, on décèle de petites franges plus serrées, visibles avec une loupe ; il y aura par exemple 10 à 14 petites franges entre deux grosses franges. Mais on peut obtenir les grosses franges isolément. C'est ce que nous avons fait ici : l'étude précédente porte donc sur le mode de formation des grosses franges.

QUATRIÈME PARTIE

FORME EXTÉRIEURE DES CONCRÉTIONS DANS LES SÉDIMENTS

CHAPITRE VIII

CONCRÉTIONS FORMÉES PAR SIMPLE DIFFUSION DE RÉACTIF

Position du problème des concrétions : importance de la forme extérieure. Causes et conditions de formation. Pisolithes, oolithes, oolithes anormaux.

« Cone-in-cone » et stylolithes : impossibilité de la formation de ces concrétions par une diffusion simple de réactif.

POSITION DU PROBLÈME DES CONCRÉTIONS

Il existe, en pétrographie, un problème des concrétions. Mais il n'a jamais été posé, nettement, dans son ensemble, du point de vue physico-chimique.

Une concrétion résulte d'une concentration minérale *autour d'un centre*, apparent ou non, et cette accumulation minérale est *limitée extérieurement par une surface nette* : la forme extérieure d'une concrétion est un caractère au moins aussi important que sa constitution chimique.

Moins importante est, à mon avis, la structure intérieure de la concrétion. Certains sont « homogènes », comme les nodules, les pseudoolithes, les silex ; d'autres sont périodiques comme les pisolithes, les oolithes. les agates. Certaines sont pleines et d'autres sont creuses comme les poupées de loess, certains silex, les curieuses calcédoines aérohydres. Ce caractère de structure interne est une conséquence du processus de précipitation : la périodicité de structure doit être rapprochée de la périodicité de précipitation, avec plus de prudence sans doute que Liesegang et ses émules (voir *Die geologischen Diffusionen*, 1913, et *Die Achate*, 1915, de R. D. LIESEGANG, Th. Steinkopf, éd., Leipzig). La présence de géode est l'indice d'un mode de formation centripète (de l'extérieur de la concrétion vers le centre).

La forme extérieure de la concrétion est, au contraire, un caractère qui ne dépend pas du processus de la précipitation, mais seulement de deux facteurs physico-chimiques :

1) *La vitesse de propagation du réactif* de précipitation : c'est le problème du front de précipitation dont la théorie a été ébauchée au chapitre II, et la résolution pratique, par la méthode d'apposition croisée, décrite aux chapitres IV et V. La forme extérieure est celle de *la surface des vitesses de propagation du front de précipitation.*

2) *Le degré de saturation de la solution* : le précipité ne se forme que dans les limites du domaine où la solution est saturée. La forme extérieure de la concrétion est celle de *la surface limite* ou le produit des concentrations ioniques est égal au *produit de solubilité* caractéristique du précipité.

C'est tantôt l'un, tantôt l'autre de ces deux facteurs qui l'emporte. Le premier facteur l'emporte, lorsque les concentrations en jeu sont fortes en regard des concentrations saturantes du précipité (on peut alors considérer le produit de solubilité comme égal à *o*). Le deuxième facteur l'emporte dans le cas contraire.

L'état du problème au point de vue pétrographique est le suivant :

1) *Sur la cause des concrétions*, les idées évoluent actuellement vers une intervention quasi-constante des êtres vivants, et en particulier des ferments. Il serait vain de vouloir exposer ici un problème aussi discuté. Disons seulement que l'on a découvert, dans une foule de cas particuliers, la présence de microorganismes et de bactéries (silex, granules phosphatés des phosphates nord-africains, etc.); ailleurs, c'est un fossile, et on est forcé de penser que ce sont les agents de putréfaction agissant sur cet organisme, qui sont la cause du concrétionnement. En France, L. Cayeux, par ses minutieuses recherches, a été le patient pionnier de cette idée.

Le point de vue physico-chimique rejoint ici les résultats de l'observation. Si l'on fait exception des concrétions des sources thermales, où de brusques diminutions de température ou de pression sont la cause évidente du dépôt de certaines substances minérales, il est inadmissible que lesdites substances soient transportées, contre les lois de diffusion ionique, d'un milieu où les concentrations sont saturantes à un point où elles sont sursaturantes (1). Même l'hypothèse d'une diffusion ionique rétrograde (chapitre I) ne suffirait pas à expliquer ce phénomène de diffusion *continue* dans le sens des gradients de concentration croissants.

Les centres des concrétions doivent donc être des sources continues d'activité chimique, des pôles d'énergie. Rien ne saurait mieux expliquer ce rôle que de leur attribuer une nature biochimique.

(1) Il faut ici faire remarquer que l'eau de mer, celle des lacs, sont très loin de la saturation pour les carbonates de calcium, de fer et de manganèse aussi bien que pour leurs hydroxydes.

2) *Sur le milieu où se forment les concrétions*, deux théories s'opposent : pour les uns, les concrétions se forment à la surface du sédiment, en eau libre, et, par conséquent, pendant le dépôt ; pour les autres, elles prennent naissance après le dépôt, au sein du sédiment fraîchement déposé. Cette dernière hypothèse s'accorde mieux avec la théorie de l'origine biochimique des concrétions : les concrétions se formeraient pendant la phase de putréfaction et de fermentation des substances vivantes contenues dans le dépôt.

Cependant, la plupart des géologues s'en tiennent à la première hypothèse. Il en est ainsi, en particulier, pour les *oolithes* et les *pisolithes*. On admet généralement que ces concrétions se sont formées dans un milieu fortement agité, de mers chaudes et peu profondes, à la surface du dépôt, comme en témoignent les traces assez fréquentes de remaniement que l'on observe dans les formations oolithiques (voir L. Cayeux : Les roches carbonatées de France, p. 211-270) (1).

J'admettrai à la fois que les concrétions se forment postérieurement au dépôt, au sein même du dépôt, et la nature biochimique des centres de concrétionnement. Je m'attacherai à montrer que les phénomènes de diffusion (les seuls phénomènes de « transport » qui soient admissibles, dans le milieu immobilisateur constitué par le sédiment) sont suffisants pour expliquer à eux seuls, non seulement les formes extérieures des concrétions arrondies courantes, mais aussi celles des « cone-in-cone » et des stylolithes (2).

(1) Voir aussi L. Cayeux, *Minerais de fer oolithiques de France*, p. 931-939.

(2) Le rattachement des cone-in-cone aux concrétions est une idée récente. Ce point de vue n'est pas celui de tous les pétrographes, qui attribuent à ces formations une cause mécanique. La théorie de Denaeyer (voir *Bull. Soc. Fr. Min.* 66, 173, 1943), nous semble être, dans cet ordre d'idée, la seule qui soit digne d'attention.

Je ne veux cependant pas nier, dans certains cas, l'intervention des phénomènes dynamiques : il est certain qu'on ne peut l'écarter quand on observe des cas d'usure et d'abrasion de la concrétion. Je veux simplement démontrer qu'il est inutile de les faire intervenir dans la majorité des cas.

LES PISOLITHES ET OOLITHES

Lorsqu'on fait diffuser un réactif précipitant à partir d'un centre dans un milieu immobilisateur imprégné d'un sel, on obtient, comme on doit s'y attendre, une concrétion sphérique analogue à un pisolithe (ou un oolithe sphérique).

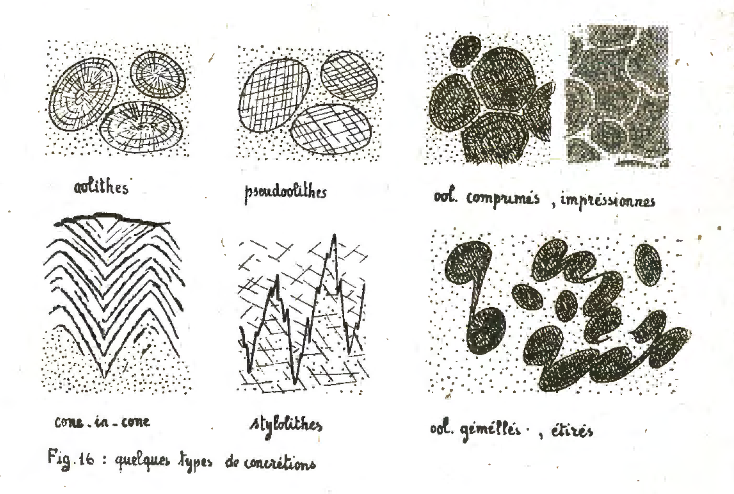


Fig. 16 : quelques types de concrétions

On peut faire l'expérience sur une plaque de gélatine, uniformément imprégnée de chromate de potassium, fixée sur une plaque de verre percée d'un trou. Par le trou, la gélatine est en contact avec une solution de nitrate d'argent, contenue dans un petit réservoir. Suivant que la gélatine

est chlorurée ou déchlorurée, on obtient une tache de chromate d'argent avec une précipitation périodique (anneaux de Liesegang), analogue à un pisolithe ou un oolithe, ou sans périodicité, analogue à un pseudoolithe.

Le cas du chromate d'argent est un des rares cas où l'on sait déterminer ou empêcher le phénomène de Liesegang. Mais l'on peut supposer qu'il existe des facteurs encore inconnus, qui déterminent la périodicité de précipitation du carbonate de chaux ou de l'hydroxyde ferrique. Le jour où ces facteurs seront connus, on saura faire, à volonté, des pisolithes, oolithes ou pseudoolithes identiques à ceux que l'on rencontre dans la nature.

OOLITHES ALLONGÉS

Faisons la même expérience avec une plaque de diffusion de K_2 Cr O_4 (et non plus une plaque uniformément imprégnée). La tache de chromate d'argent prend une forme elliptique : l'axe de l'ellipse est la direction de la diffusion dans la plaque ; le centre de diffusion de Ag NO_3 est un foyer et l'excentricité est dans le sens des gradiants décroissants. Cette forme s'explique aisément par la considération des vitesses de propagation du front de précipitation, plus faibles là où le gradient de concentration $d\,(\mathrm{Cr\,O_4})/dx$, et la concentration $(\mathrm{Cr\,O_4}^{--})$ sont plus grandes, plus fortes dans le cas contraire (chapitre II). Les oolithes allongés sont de beaucoup les plus fréquents. Mais la cause de leur allongement est, en général, la forme même de leur noyau. On ne peut certifier que l'origine de tels oolithes est dans la non-uniformité du milieu que si les noyaux sont nettement excentrés et tous dans la même direction.

OOLITHES COMPRIMÉS, OOLITHES IMPRESSIONNÉS

On observe souvent des oolithes pressés les uns contre les autres, rendus polyédriques sous l'effet, semble-t-il, de la compression.

C'est un fait que lorsqu'on fait diffuser, dans une même plaque imprégnée, plusieurs centres du réactif précipitant, les auréoles de précipité qui se forment autour de chaque centre ne se confondent pas ; il semble qu'elles ne peuvent se joindre : un « espace mort », vierge de précipité, les sépare. Les auréoles prennent alors, tout naturellement, des contours polyédriques, qui rappellent ceux des *oolithes comprimés* (1).

Faisons la même expérience, mais au lieu de mettre en action tous les centres à la fois, faisons débuter les diffusions les unes après les autres : les auréoles de précipité les plus anciennes empiètent sur les auréoles les plus récentes, qui prennent des formes échancrées analogues à celles que l'on observe dans le cas des *oolithes impressionnés*.

« CONE-IN-CONE » ET STYLOLITHES

J'arrive à un cas plus compliqué, celui des « cone-in-cone ». On appelle ainsi des formations pétrographiques qui ressemblent à des piles de cornets emboîtés, juxtaposées les unes contre les autres.

Ces formations, dont la nature minéralogique est très variable (calcaire, dolomie, silice, gypse, etc.), forment des amas noduleux ou des lits interstratifiés dans les sédiments.

(1) Les débits de diffusion sont nuls dans l'espace mort, parce que les gradients de concentrations sont nuls.

A. Bonte (*Bibliographie 12*) *a montré le premier la parfaite identité des causes de la formation de « cone-in-cone » avec celles que nous assignons aux concrétions* : formation à partir d'un centre doué d'une activité biochimique, au sein d'un sédiment fraîchement déposé.

Chaque pile de cônes est pointée vers un centre, qu'elle n'atteint généralement pas. Ce centre est, dans le cas étudié par Bonte (cone-in-cone des schistes à gâteaux de l'Arenig de la montagne Noire), une perforation du test d'un trilobite. Il semble que les produits de la putréfaction du trilobite enfoui dans le sédiment aient diffusé par les orifices et causé la formation de chaque pile de cônes (1).

Je relie le cas des Stylolithes à celui des « cone-in-cone », peut-être un peu hâtivement. Il y a une similitude, dans la *forme extérieure*, qui justifie ce rapprochement : les stylolithes seraient des « cone-in-cone » sans périodicité de structure. Une étude pétrographique plus approfondie, et qui n'a d'ailleurs pas sa place ici, reste à faire (2).

En somme, les « cone-in-cone » seraient des concrétions de forme tout à fait particulière, mais de même nature, au fond, que les oolithes. J'appellerai formes de concrétion *fermées*, les formes du type des oolithes, formes *ouvertes*, les formes du type « cone-in-cone ».

J'ai essayé de réaliser sur plaque de gélatine une forme ouverte comparable à un cone-in-cone. Tous les essais de

(1) M. E. Denaeyer (Bibl. 13) attribue aux cone-in-cone une cause dynamique ; ces formes seraient réalisées par étirement d'un sédiment plastique compris entre deux couches plus rigides, qui s'écartent l'une de l'autre ; expérimentalement on montre en effet que l'on peut réaliser ainsi des surfaces de rupture conique, tandis que la masse des phyllites se dispose en chevrons. Néanmoins l'explication de A. Bonte semble mieux adaptée au plus grand nombre des cas observés.

(2) La plupart des stylolithes ont une allure columnaire ; ils correspondraient à des cônes très aigus, voire d'ouverture nulle.

synthèse directe ont été infructueux : on n'obtient jamais que des formes fermées, du type des oolithes. Il semble donc que le mécanisme de formation des cone-in-cone n'est pas aussi simple que celui des oolithes.

Faut-il donc abandonner, pour les « cone-in-cone », toute tentative d'explication physicochimique ? Sera-t-on obligé de recourir aux explications « mécanistes » diverses que l'on en a déjà données [1] ? Le chapitre suivant est un essai d'explication physicochimique. Les « cone-in-cone » ne seraient pas dus à la diffusion d'un réactif dans le milieu précipitant, mais d'un « réactogène ».

La théorie du réactogène fait l'objet d'un développement mathématique simple, qui précise les conditions nécessaires à la réalisation d'une forme ouverte. La *méthode d'apposition* a fourni le moyen de vérifier cette théorie et de faire indirectement la synthèse d'une concrétion ouverte comparable à un cone-in-cone. Par cela, ce travail apparaît comme une nouvelle application de la méthode d'apposition et entre, par conséquent, dans la ligne générale de cette étude.

CHAPITRE IX

« CONE-IN-CONE »

La théorie du réactogène.
Développement mathématique simplifié.
Conditions nécessaires à la formation d'une concrétion du type « cone-in-cone ».
Réalisation d'une forme ouverte par la méthode d'apposition.
Réalisation d'une forme fermée : existe-t-il des oolithes dus à la diffusion d'un réactogène. Le cas des oolithes gémellés.

(1) Voir L. Cayeux, *Roches carbonatées*, p. 217, et Denaeyer (*Bull. Soc. Fr. Min.*, *66*, 180 à 182, 1943).

LA THÉORIE DU RÉACTOGÈNE

Admettons que le centre d'activité biochimique sécrète, non pas directement le réactif, mais un *réactogène*, c'est-à-dire une combinaison inactive par elle-même capable de donner le réactif par une décomposition plus ou moins spontanée.

Pendant une première phase, le réactogène diffuse librement sans donner lieu à aucune précipitation ; dans une deuxième phase, il se décompose sur place et le précipité se forme partout où les conditions de saturation sont dépassées. La forme extérieure de la concrétion sera celle de la surface où sont réalisées les conditions de saturation.

Je suppose que le réactogène (AB) diffuse à partir du centre. Il forme un *champ de diffusion sphérique* qui pénètre dans le *champ de diffusion linéaire* du réactif précipitant CD.

A vrai dire les formes de ces champs sont perturbées par leur interaction ionique, suivant la théorie de Nernst-Arrhénius. Je me contente, *en première approximation*, de supposer qu'ils se superposent sans perturbation et qu'ils diffusent comme des solutions d'un sel pur, et non comme un mélange de sels : ces diffusions sont caractérisées par les coefficients de diffusion D_{AB} et D_{CD}.

Une autre approximation est nécessaire. Nous avons vu que le profil d'un « champ linéaire » en régime non établi n'est pas simple et nous savons avec quelle approximation on peut confondre un champ linéaire en régime non établi avec un champ linéaire en régime établi [1].

(1) On se rapportera à la figure 3 du chapitre III, la courbe représente le champ de diffusion en régime non établi, la droite, le champ de diffusion en régime établi.

Je ferai la même approximation au sujet du champ sphérique.

Ces deux approximations grossières étant admises, nous pouvons entreprendre un développement mathématique simple.

THÉORIE MATHÉMATIQUE SIMPLIFIÉE DU RÉACTOGÈNE

Les formules simplifiées des deux champs de diffusion sont :

champ sphérique du réactogène (AB)

(1) $$C_1 = \Delta_1/4\pi r$$

C_1 : concentration de B au point situé à la distance r du centre F,

Δ_1 : débit de diffusion de (AB), mesuré à travers une sphère de surface égale à l'unité.

Champ linéaire de CD :

(2) $$C_2 = -\Delta_2 x + C_{o2}$$

C_2 : concentration de CD au point d'abscisse x,

x : abscisse comptée à partir de l'origine F du champ sphérique de AB, dans le sens de propagation de CD,

Δ_2 : débit de diffusion à travers la surface unité,

C_{o2} : concentration de CD au point F.

Nous arrivons à la deuxième phase du phénomène. Lorsque le réactogène (AB) se décompose pour donner le réactif AB, la précipitation se produit partout où le mélange AB + CD est sursaturé par rapport au précipité AD, c'est-à-dire à l'intérieur d'un domaine limité par la surface où sont réalisées les conditions de saturation :

(3) $$A \times D = C_1 \times C_2 = S_{AD}$$

S_{AD} = produit de solubilité du précipité = Sr

Remplaçons C_1 et C_2 par leurs valeurs. La relation (3) devient :

(4) $$-\Delta_1 \Delta_2 x + C_{O2} \Delta_1 = 4\pi Sr$$

ou encore, en adoptant les notations :

$$a = -\frac{\Delta \times \Delta_2}{4\pi S} \qquad b = \frac{\Delta_1 C_{O2}}{4\pi S}$$

(A et B sont des constantes caractéristiques du système des deux champs de diffusion superposés), l'équation (4) devient :

(5) $$ax + b = r$$

C'est l'équation de la surface de saturation.

On reconnaît l'équation générale d'une conique, ou plutôt d'un conoïde de révolution.

Prenons comme origine le plan $x_o = -\frac{b}{a} = \frac{+C_{O_2}}{\Delta_2}$ l'équation (5) devient :

(6) $$\frac{r}{X} = a.$$

Le lieu des points dont les distances à un point F et à un plan x_o (1) *sont dans un rapport constant est un conoïde de révolution* : F est un foyer, le plan x_o est le plan directeur.

Si $|a| < 1$, la surface de saturation est un ellipsoïde La concrétion est du type des oolithes.

Si $|a| > 1$, la surface de saturation est un hyperboloïde dont l'ouverture 2θ est donnée par la formule $tg\,\theta = \sqrt{a^2 - 1}$.

---

(1) Ce plan « directeur » est précisément le plan où la concentration est égale à O. C'est le front de diffusion du sel CD.

La concrétion a une forme ouverte que nous rapprochons du « cone-in-cone ».

On peut construire les courbes de saturation précédentes par trois méthodes différentes :

1° *Méthode graphique* : ce sont les courbes qui joignent les points intersections de deux réseaux de lignes, qui se correspondent deux à deux (voir figure 17) : un réseau de droites parallèles équidistantes qui représentent les lignes d'isocon-

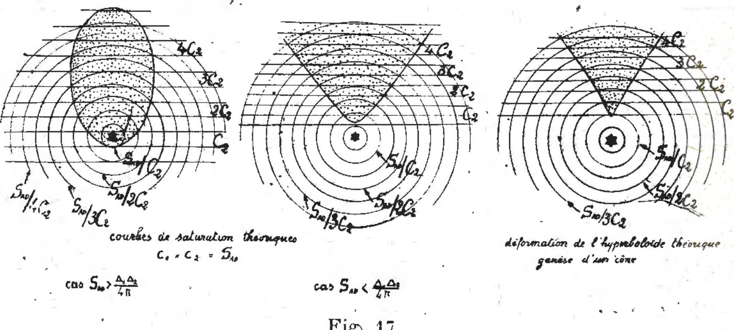


Fig. 17.

centrations C_2, $2\ C_2$, $3\ C_2$, etc., du champ linéaire CD ; un réseau de cercles concentriques équidistants qui représentent les lignes d'isoconcentrations $C_1 = \frac{S}{C_2}, \frac{S}{2\ C_2}, \frac{S}{3\ C_2}$, etc., du champ sphérique.

2° On peut en faire la construction point par point au moyen de l'équation de la conique, en coordonnées cartésiennes, réduites par rapport au centre de la conique [1] :

$$\frac{X'^2}{\left(\frac{b}{1 - a^2}\right)^2} + \frac{Y'^2}{\left(\frac{b}{\sqrt{1 - a^2}}\right)^2} = 1$$

(1) Le centre est situé à la distance $C = \frac{ab}{1 - a^2}$ du foyer F.

3° Enfin, on peut envisager ces coniques comme l'intersection d'une surface $\Sigma = C_1\ C_2$, par un plan S_{AD} = constante (voir figure 18).

1er cas : Le front de diffusion de CD n'a pas encore atteint le foyer F : cela se traduit par la condition $Co_2 <$ O [1]. Les courbes du niveau S = constantes sont des branches d'hyperbole (génératrices d'hyperboloïdes).

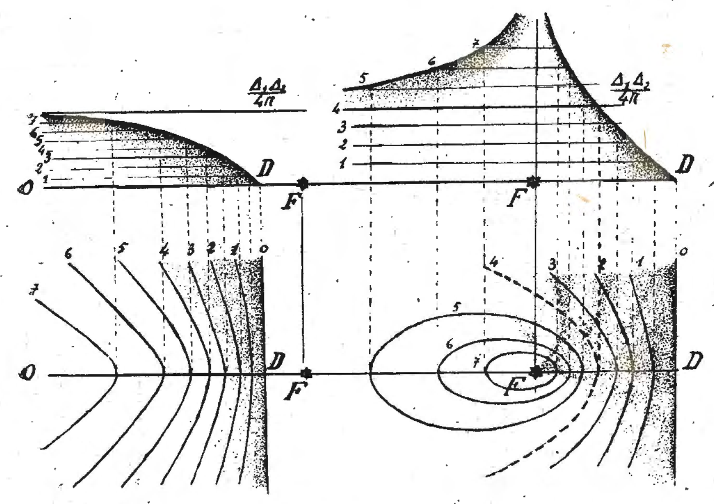


fig 18. Représentation (élévation et plan) de la surface $\Sigma = C_1 C_2$. surfaces de niveau S = const. (1, 2, 3...), et courbes de saturation $C_1 \cdot C_2 = S$. à gauche : $C_{o_2} < 0$, le front de diffusion de CD n'a pas atteint le foyer F. à droite : $C_{o_2} > 0$, CD a dépassé le foyer F

2e cas : Le front de diffusion de CD atteint le centre F : Co_2 = o. Les courbes de niveau sont des droites (génératrices de cônes).

3e cas : Le front de diffusion a dépassé le foyer F : Co_2 > O. Les courbes de niveau sont, soit des ellipses, soit

(1) La valeur Co_2 s'obtient par extrapolation de la droite $C_2 = -\Delta_2 x + Co_2$.

des branches d'hyperboles (génératrices d'ellipsoïdes et d'hyperboloïdes).

On voit, par cette représentation graphique, que la forme extérieure de la concrétion (la forme de révolution engendrée par une courbe de niveau de la surface Σ) dépend de la valeur relative de S (cote de la courbe de niveau) et de l'expression $\frac{-\Delta_1 \Delta_2}{4\pi}$ (plan asymptote horizontal de la surface Σ).

Cela nous permet de déterminer les conditions pour lesquelles la concrétion aura une forme ouverte.

CONDITIONS NÉCESSAIRES A LA FORMATION D'UNE CONCRÉTION OUVERTE DU TYPE CONE-IN-CONE

Cas où $S_{AD} > \left| \frac{\Delta_1 \Delta_2}{4\pi} \right|$: La précipitation ne peut se faire avant que le champ CD ait atteint le centre F de diffusion de AB. La concrétion qui prend alors naissance est forcément une concrétion fermée du type oolithe.

Cas où $S_{AD} < \left| \frac{\Delta_1 \Delta_2}{4\pi} \right|$: La précipitation débute alors même que la diffusion de CD n'a pas encore atteint le centre F. Il se forme une concrétion limitée extérieurement par une nappe d'hyperboloïde, c'est-à-dire une concrétion ouverte vers les concentrations CD et pointée vers le centre F d'émission de AB. Ce centre n'étant pas englobé dans la concrétion (1) : *ce sont les caractères tout à fait particuliers des cone-in-cone*, d'après les observations de A. Bonte (voir p. 133) et les miennes. Mais la concrétion n'a véritablement la forme d'un cône que lorsque le réactif CD atteint le point F. D'ailleurs, dès que ce point est dépassé, la courbe reprend la forme d'une branche d'hyperbole entourant le foyer F.

(1) Le centre F est alors le foyer de la deuxième nappe de l'hyperboloïde, nappe virtuelle qui ne correspond à rien.

En résumé : on voit que l'on peut réaliser une concrétion ouverte, offrant les caractéristiques d'un cone-in-cone à condition : 1) que les débits des champs de diffusion du réactogène (Δ_1) et du réactif CD (Δ_2) soient tels que le produit $\Delta_1 \times \Delta_2$ soit plus grand que l'expression $4\pi \cdot S_{AD}$ où S_{AD} représente le produit de solubilité du précipité ; 2) que le front de de diffusion de CD ne dépasse pas le centre F d'émission du réactogène.

On objectera qu'il y a une dissemblance frappante entre l'hyperboloïde que l'on réalise ainsi et la forme extérieure du cone-in-cone : l'hyperboloïde est arrondi au sommet alors que le cone-in-cone est relativement pointu. Mais il y a aussi, entre les conditions de diffusion dans le milieu naturel et celles de l'expérience, une différence essentielle : j'ai supposé que les deux champs de diffusion se superposaient sans se perturber. Cela est contraire à la théorie de Nernst-Arrhénius. Supposons que A^+ soit à l'état de gros ion organique, dans le réactogène AB ; la diffusion de A^+ sera retardée, et celle de D^- accélérée dans le mélange des deux sels. Du même coup la forme de la surface Σ sera modifiée et les hyperboles de section deviendront plus pointues (voir figure 17).

Il ne faut pas oublier, d'ailleurs, que nous avons adopté pour les profils de diffusion des deux champs, les profils en régime établi, condition qui est loin d'être réalisée dans la nature.

Une objection plus sérieuse est la suivante : les concentrations saturantes des minéraux qui constituent les cone-

in-cone naturels, sont très faibles ; par suite, la quantité de matière précipitée, si l'on admet le mécanisme du réactogène, ne peut être qu'infime. On peut se demander si elle sera suffisante pour constituer un ciment solide entre les éléments du dépôt sédimentaire.

On peut supposer que le réactogène diffuse à partir du centre d'une manière continue, tout en libérant progressivement le réactif, de telle sorte que les quantités précipitées en un point donné soient suffisantes. Peut-être suffit-il de considérer que les solubilités dans les milieux organiques colloïdaux, tels que celui que constitue le sédiment en voie de putréfaction, sont notablement plus fortes que dans l'eau pure pour expliquer cette accumulation de matière.

RÉALISATION D'UNE FORME OUVERTE PAR LA MÉTHODE D'APPOSITION

Cette théorie qui vient d'être développée au point de vue mathématique, mérite une vérification expérimentale. Mais, devant l'impossibilité de trouver un réactogène, corps hypothétique non encore déterminé, qui permette la synthèse directe d'un cone-in-cone, j'ai été contraint d'avoir recours à un processus expérimental dans lequel les deux phases, diffusion et précipitation, se succèdent comme dans la théorie du réactogène : la *méthode d'apposition* nous en fournit tout naturellement la technique.

Remarquons que la condition $S < \frac{\Delta_1 \Delta_2}{4 \pi}$ est facilement réalisée pour les « précipités », tous très peu solubles, qui, dans la nature, constituent les cone-in-cone (carbonates, hydroxydes, sulfures, sulfates, etc.), mais que l'angle d'ouverture (donné par $tg^2 \theta = a^2 - 1 = \left(\frac{\Delta_1 \Delta_2}{4 \pi S}\right)^2 - 1$) sera

toujours voisin de 2π (angle solide). Autrement dit, dans le cas général, le « cône » sera d'ouverture si grande que pratiquement il se confondra avec un plan.

Pour avoir un « cône » de forme reconnaissable, il faudra abaisser les débits de diffusion Δ_1 et Δ_2, jusqu'à ce que leur produit soit très voisin de S. Cela est impossible, dans la pratique du laboratoire. J'ai résolu alors de m'adresser à

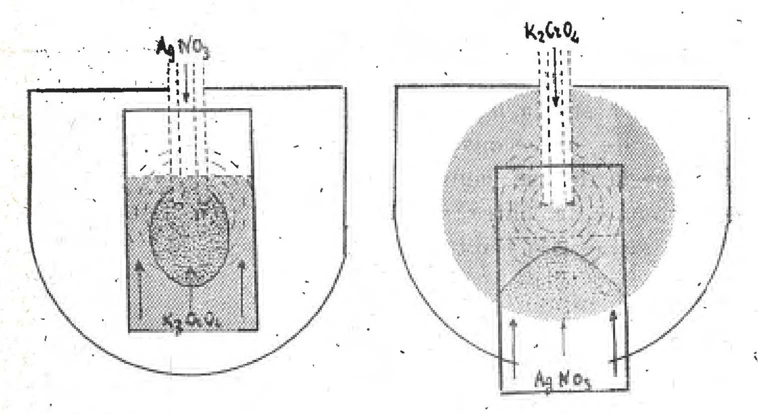


Fig 19 : *Reproduction d'une concrétion ouverte (à droite) et d'une concrétion fermée (à gauche) par la méthode d'apposition.*

des précipités plus solubles que ces précipités naturels : le chromate d'argent et l'iodure de plomb.

Voici l'expérience telle qu'elle a été faite avec le chromate d'argent (voir figure 19).

Je réalise un champ linéaire de nitrate d'argent dans une plaque de gélatine selon la méthode décrite au chapitre III. La concentration sur la ligne de départ est 2 % $Ag\ NO_3$. On prépare de la sorte cinq à six plaques de diffusion. Je réalise, d'autre part, un champ sphérique de chromate de potassium, en faisant diffuser une solution à 1,5 % $K_2\ CrO_4$

à l'extrémité d'un tube de 1,5 mm. de diamètre intérieur, noyé dans un bloc de gélatine.

Après trois jours de diffusion, on fait des coupes en série dans le bloc de gélatine chromatée. Sur chaque tranche on appose une plaque de diffusion au nitrate d'argent (sur la figure 19, le champ de diffusion Ag NO_3 de la plaque est dirigé de bas en haut). On observe les figures de précipitation qui apparaissent *sur l'interface*.

Ces figures extrêmement nettes sont comme les sections en série d'un hyperboloïde de révolution (une seule est représentée sur la figure 19). En replaçant les tranches dans l'ordre, on reconstitue l'hyperboloïde qui est, comme l'indique la théorie, convexe du côté du centre de diffusion du chromate, le centre restant extérieur, et ouvert vers les concentrations croissantes du nitrate d'argent.

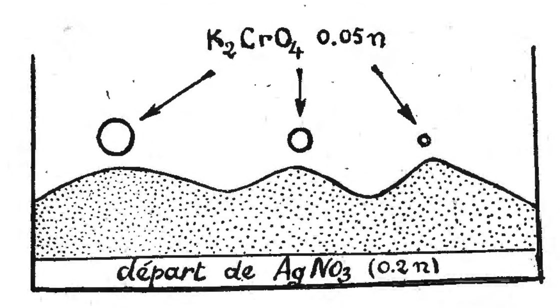


Fig. 20.

Ce sont, comme je l'ai déjà dit, les caractères même des cone-in-cone.

Évidemment, il y a loin de cet hyperboloïde de chromate d'argent, aux « cone-in-cone » pointus de calcite, ou de quartz. Cette synthèse n'en est pas moins un premier pas dans la voie de l'expérimentation en pétrographie. En somme, de tous les caractères des cone-in-cone, je n'ai

réussi à reproduire ni la périodicité de structure, ni la véritable forme conique, mais seulement une forme apparentée au cône, ayant même orientation et même disposition par rapport au centre de diffusion que les cone-in-cone. Mais, au point de vue physico-chimique, ce sont ces caractères qui sont les plus importants

On a également montré expérimentalement que l'ouverture du « cône » variait avec le débit Δ_1 du centre de diffusion : dans la figure 20, ces débits sont proportionnels aux sections circulaires des tubes.

RÉALISATION D'UNE FORME FERMÉE

La théorie prévoit la formation d'une concrétion de forme ellipsoïdale, du type oolithe, lorsque : $\Delta_1 \times \Delta_2 < 4 \pi S_{AD}$.

Cela est facile à réaliser avec le chromate d'argent. Il suffit d'opérer comme précédemment, mais avec un champ de diffusion *sphérique* Ag NO_3 à la concentration 2 % au départ, et un champ de diffusion *linéaire* K_2 CrO_4 à 1,5 °/₀ au départ. L'apposition des plaques chromatées sur les coupes faites dans le bloc de gélatine au nitrate d'argent, met en évidence un ellipsoïde (figure 19).

Faut-il en conclure que les oolithes sont dus aussi au mécanisme réactogène ? Il est difficile de répondre, le seul caractère permettant de différencier un oolithe-réactogène d'un oolithe-réactif étant le sens de l'excentricité de l'ellipse (dans le sens des concentrations CD croissantes pour l'oolithe-réactogène, dans le sens des concentrations CD décroissantes pour l'oolithe-réactif). Cela est évidemment difficile à déterminer. Pour ma part, je pense que la plupart des oolithes sont du type oolithe-réactif, car ce mécanisme direct doit être extraordinairement plus répandu que l'autre.

Cependant, il est certain que l'oolithe-réactogène existe aussi. J'en veux voir pour preuve ces curieux *oolithes gémellés*, *étirés*, etc., assez fréquents dans les facies oolithiques (voir figure 16).

De ces formes, il a été donné des explications « mécanistes » attribuant aux oolithes en formation une plasticité

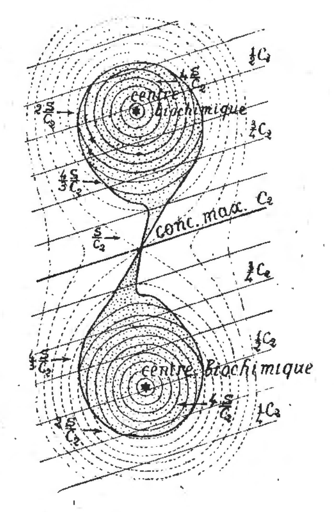


Fig. 21.

et au sédiment lui-même des mouvements de flexion appropriés (1).

Mais si l'on rejette ces explications mécanistes, un seul processus physico-chimique explique ces formes aberrantes et c'est encore le mécanisme du réactogène :

La figure 21 représente la « construction graphique » d'un couple d'oolithes gémellés. Le procédé de construction

(1) Ces explications semblent d'autant plus douteuses que l'on observe souvent des oolithes gémellés dans un champ d'oolithes normaux.

graphique est le même que dans la figure 17 (A < 1). Mais on a figuré ici deux centres voisins et on a supposé simplement que les champs de diffusion linéaires étaient obliques par rapport à la ligne des centres.

On conçoit l'extrême variété de formes qui peuvent être réalisées ici, sans intervention d'aucune force étrangère, par le simple jeu d'un phénomène physicochimique.

Addendum.

M. E. Denaeyer repousse l'hypothèse de l'origine physico-chimique des « cone-in-cone » telle que je l'avais présentée dans une note préliminaire (*Cr. Ac. Sc.* Paris, 214-500, 1942).

La théorie plus détaillée et la vérification expérimentale que j'expose ici ne satisfairont pas tous les géologues : bien des caractères de structure des cone-in-cone ont été laissés de côté.

Par exemple M. Denaeyer accorde beaucoup d'importance à l'existence presque constante de gradins phylliteux réguliers qui ornent les surfaces coniques de séparation, alors que, pour ma part, je ne me suis attaché jusqu'à maintenant qu'à étudier la forme et la position d'ensemble de la concrétion conique. Je les assimilerai à un phénomène périodique « secondaire » analogue à celui qu'on observe dans les anneaux de Liesegang (voir Remarque p. 125). Il m'a été donné d'observer, en étudiant la précipitation périodique du chromate d'argent, que les systèmes « primaires » et « secondaires » des franges se superposaient souvent sans parallélisme : les grosses franges coupent obliquement les petites. Il en serait de même dans les cone-in-cone où la périodicité « primaire » serait celle à laquelle serait dû l'emboîtement des cones, la périodicité « secon-

daire », oblique sur la précédente, celle à laquelle seraient dus les gradins.

CONCLUSION A LA QUATRIÈME PARTIE

L'étude des concrétions n'a pas seulement un intérêt pétrographique, mais également un intérêt économique, quand il s'agit d'oolithes ferrugineuses comme celles qui constituent les minerais de Lorraine, de nodules phosphatés, comme ceux de la Somme.

Il est donc important de connaître leur mode de formation, la connaissance exacte de ces conditions permettant peut-être de prévoir de nouveaux gisements.

En dehors de cet intérêt pratique, l'intérêt théorique du problème des concrétions est suffisant, je pense, pour excuser cette tentative que j'ai faite, d'introduire plus avant la chimie physique et l'expérimentation dans le domaine de la pétrographie.

J'ai essayé, dans ces deux chapitres, de faire ressortir le rôle, important sans nul doute, des phénomènes de diffusion dans le concrétionnement. Cela n'avait jamais été tenté, sauf par R. D. Liesegang, un physicien. La complexité de ces phénomènes de diffusion est rebutante, aussi ai-je réduit mes efforts à vouloir élucider leur rôle dans le seul mécanisme de l'édification de la forme extérieure des concrétions. C'est, il est vrai, un de leurs caractères les plus importants.

Si l'on adopte le point de vue de A. Bonte, qui fait des « cone-in-cone » une concrétion d'origine biochimique, il est nécessaire d'envisager, pour ces formations tout au moins, un mécanisme plus complexe que celui que l'on conçoit habituellement, pour les autres concrétions : l'hypothèse d'un réactogène me paraît être la plus simple en accord avec ce point de vue.

Ceci nous conduit à rassembler dans une même synthèse des phénomènes pétrographiques en apparence assez disparates : concrétions et nodules, pisolithes et oolithes de différentes formes (comprimés, impressionnés, gémellés, étirés), cone-in-cone et stylolithes, etc..., s'expliqueraient par des phénomènes de diffusion, à partir d'un centre organique plus ou moins actif, de substances réagissant sur le milieu, soit directement (réactif), soit indirectement (réactogène).

Biochimie de fermentation, physico-chimie de diffusion, résumeraient ainsi la question des concrétions.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

La méthode d'apposition de gélatines, imprégnées de réactifs de précipitation, offre un champ très vaste de recherches. Je n'ai pas voulu m'engager dans cette voie expérimentale sans avoir au préalable fait une étude théorique de la *diffusion ionique* et de son rôle dans la marche de la précipitation (chapitres I et II).

Cette méthode me permet d'étudier les modalités d'une précipitation pour toute la gamme des concentrations de réactifs réalisables. Elle met en évidence un phénomène très important en général : *l'arrêt de la précipitation* quand les concentrations des réactifs sont trop élevées (chapitre V). Ce phénomène est dû à la formation d'une *membrane hémiperméable de précipité*, dont il serait intéressant d'étudier la structure particulière, mieux que je n'ai pu le faire ici. Ce problème tentera, je l'espère, quelques chercheurs.

La même méthode permet d'étudier qualitativement *les profils de concentrations* d'un champ de diffusion quelconque dans un milieu immobilisateur quelconque (chapitre VI).

Cela ouvrira la voie à tous ceux qui étudient des phénomènes mettant en jeu des mécanismes de ce genre. J'ose espérer qu'elle rendra des services en histochimie, par exemple, et dans maints problèmes industriels.

Appliquée à la *précipitation périodique* du chromate d'argent (phénomène de Liesegang), elle a conduit à des résultats intéressants, qui élucident, en partie au moins, le mécanisme de ce phénomène mystérieux (chapitre VII).

Ces résultats apportent une confirmation aux idées très discutées de Wi. Ostwald à l'encontre de théories plus récentes et sans doute plus élégantes.

Enfin, la méthode d'apposition permet une vérification expérimentale de la *théorie du réactogène*, théorie que j'ai développée au chapitre IX, pour expliquer la formation de certaines concrétions (cone-in-cone) dans le domaine de la pétrographie. On peut s'étonner de voir traiter un tel problème ici. C'est que l'habitude nous manque de voir ces problèmes de la nature, transposés au laboratoire. On ne m'en voudra pas de l'avoir fait et d'avoir montré en deux rapides chapitres que le problème des concrétions se résout assez simplement par le *mécanisme physicochimique de la diffusion ionique* au sein du sédiment et l'*hypothèse de l'activité biochimique des centres de diffusion*. Cette théorie s'oppose aux théories « mécanistes » qui ont cours, chaque fois qu'il s'agit d'expliquer une forme particulière de concrétion.

BIBLIOGRAPHIE

1) W. Nernst, *z. Phys. Chem.*, 2, 612, 1888.
2) Haskell, *Phys. Rev.*, 27, 145, 1908.
3) T. Graham, *Phil. Trans. Roy Soc.*, London, 805, 1850.
   C. Mérignac, *Ann. Chim. Phys.*, 5, 1, 546, 1874.
4) Sv. Arrhénius, *z. Phys. Chem.*, 10, 51, 1892.
5) J. W. Macbain et Ch. R. Dawson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 52, 1934.
6) Sitte, *z. f. Phys.*, 79, 320, 1932.
7) M. Planck, *Ann. Phys.*, 40, 511, 1890.
8) Henderson, *z. Phys. Chem.*, 59, 118, 1907 et 63, 325, 1908.
9) H. Devaux, *J. Phys. et Rad.*, VII (2), 237, 1931.

10) J. Cayrel, *CR. Ac. Sc.*, Paris, 205, 488, 1938.
11) Wi. Ostwald, *z. f. Phys. Chem.*, 23, 365, 1897.
12) A. Bonte, *CR. Ac. Sc.*, Paris, 214, 498, 1942.
13) M. E. Denayer, *C. R. Soc. Géol. Fr.* n° 11, 159, 1939.
— *CR. Ac. Sc.*, Paris, 208, 2004, 1939.
— *Bull. Soc. Belge Géol.*, 49, 313 et 325, 1939.
— *C. R. Soc. Géol. Fr.*, n° 7, 77, 1940.
— *Bull. Soc. Fr. Min.*, 66, 173, 1943.

Extrait du Bulletin de la Société Française de Minéralogie, tome LXVIII, année 1945.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La structure cristalline des hydroxydes alcalins.

Vu et approuvé :
Paris, le 3 novembre 1943.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Paul MONTEL.

vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Gilbert GIDEL.



imprimerie protat frères, macon. c. o. l. 31.1998. n° 6232. novembre 1946.
n° d'ordre 176, masson et cie, éditeurs, paris. dépot légal 4e trim. 1946.


B.U. DE BORDEAUX
0BXS0821842